

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041260

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/18
 B01D 39/14
 D01F 6/30
 D04H 3/00
 D06M 10/00
 // D06M101:20

(21)Application number : 06-306446

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.12.1994

(72)Inventor : KUSANO KAZUYA

MATSUURA SATOSHI

YOSHISHIBA TSUNEO

(30)Priority

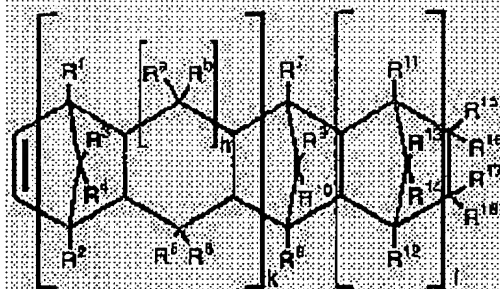
Priority number : 06110875 Priority date : 25.05.1994 Priority country : JP

(54) ELECTRET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the electret, containing a cyclic olefinic resin and a specific modified polymeric compound, having a high charge density even at normal to high temperatures, excellent in retention of the surface charge density thereof and useful for automotive parts, etc.

CONSTITUTION: This electret comprises a composition containing (A) a cyclic olefinic resin and (B) a modified polymeric compound prepared by carrying out the graft copolymerization of (ii) at least one modifying monomer selected from an unsaturated carboxylic acid and its derivative with



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Various performances -- about an electret, especially, this invention has high surface density of charge, and is excellent in the retentivity of hot surface density of charge -- are related with a good electret.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for an electret, use is spreading for various uses, such as a material; electronic copy of audio equipments, such as a microphone, pickup, and a loudspeaker, and use; medical-application material of printing. Moreover, the electret is used with various gestalten, such as a film, a sheet, fiber, and a nonwoven fabric, according to the use mode. Especially the electret filter that comes to carry out the fabricating operation of the electret is widely used for uses, such as an air filter.

[0003] When this electret filter is used for the air filter of an automobile etc., the charge retentivity under an elevated temperature is required.

[0004] As this electret, what consists of a resin constituent which comes to blend polar high molecular compounds, such as non-polar high molecular compounds, such as polypropylene, and a polycarbonate, and the denaturation non-polar high molecular compound by which graft denaturation was further carried out with polar-group content compounds, such as a maleic anhydride, is proposed conventionally (JP,59-23098,B, JP,60-225416,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the electret which consists of the aforementioned conventional resin constituent had the room of improvement in the field of the retentivity of the surface charge under ordinary temperature or an elevated temperature.

[0006] Then, the purpose of this invention is to offer the electret which has the high density of electric charge also under ordinary temperature or an elevated temperature, and was excellent in the retentivity of the surface density of charge.

[0007]

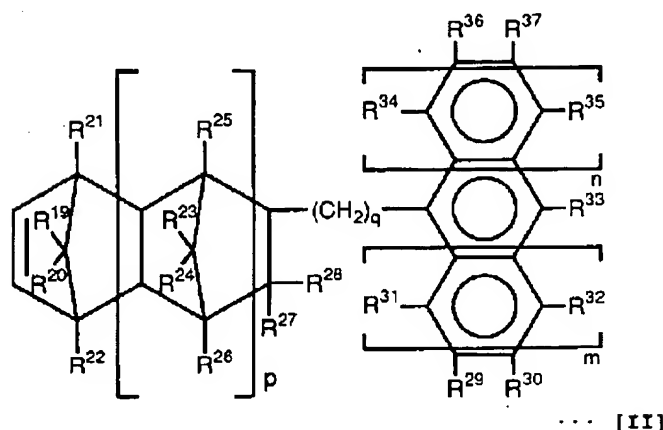
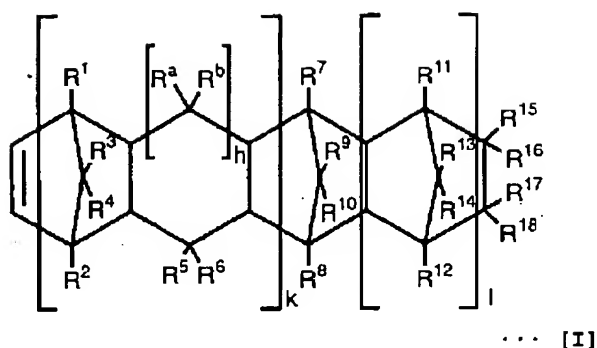
[Means for Solving the Problem] In order to solve the aforementioned technical problem, this invention offers the electret which consists of a resin constituent containing the denaturation high molecular compound (B) which comes to carry out the graft copolymerization of an annular olefin system resin (A) and at least one sort of denaturation monomers chosen as a high molecular compound from a unsaturated carboxylic acid and its derivative.

[0008] Hereafter, the electret of this invention is explained in detail.

[0009] The annular olefin system resin which is the constituent of the resin constituent used as a raw material of the electret of this invention is the following formula (I) (II).

[0010]

[Formula 1]



[0011] It comes out and let the annular olefin (a) expressed and/or (b) be principal components. The annular olefin system resin (A) used by this invention may consist an annular olefin (a) and (b) of an one-sort independent, and may include two or more sorts of combination.

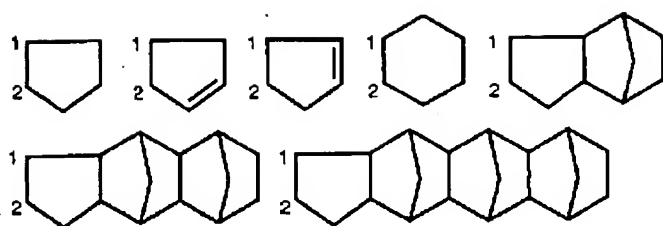
[0012] In the aforementioned formula (I) showing an annular olefin (a), k is 0 or 1, l is 0 or a positive integer, and h is 0 or 1, even if Ra and Rb are the same in R1 -R18 and a row, it may differ in them, and it is a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group, and it may join mutually together and R15, R16, R17, and R18 may form the annular basis.

[0013] As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a hydrocarbon group, the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-20, the cycloalkyl machine of the carbon atomic numbers 3-15, etc. are mentioned, for example. As an example of the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-20, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, an amyl group, a hexyl machine, an octyl machine, a decyl group, the dodecyl, an octadecyl machine, etc. are mentioned. A cyclohexyl machine etc. is mentioned as an example of the cycloalkyl machine of the carbon atomic numbers 3-15.

[0014] Moreover, it may join mutually together and R15, R16, R17, and R18 may form the annular basis. For example, it may join mutually together, respectively (working together mutually), and R15, R16 and R17, R18 and R15, R17 and R16, R18, R15 and R18, or R16 and R17 may form the shape of a monocycle, and the many annular basis. Moreover, the shape of a monocycle and the many annular basis formed may have the double bond.

[0015] R15, R16, R17, and R18 are following formula: [0016] as the shape of a monocycle which is combined and is formed mutually, and an example of a many annular basis.

[Formula 2]



[0017] It can come out and the basis expressed can be mentioned. In this shape of a monocycle and many annular basis, the carbon atom which attached the number of 1 and 2 expresses the carbon atom of the alicyclic hydrocarbon structure which the basis expressed with R15-R18 has combined in a formula (I).

[0018] Moreover, it may join mutually together, respectively and R15, R16, and R17 and R18 may form the alkylidene machine. As this alkylidene machine, the alkylidene machine of the carbon atomic numbers 2-20, such as an ethylidene machine, a propylidene machine, and an isopropylidene machine, is mentioned, for example.

[0019] Moreover, in the aforementioned formula (II) showing an annular olefin (b), p is 0 or a positive integer and is 0-3 preferably. Moreover, m and n are 0, 1, or 2. Furthermore, q is 0 or a positive integer and is 0 or 1 preferably.

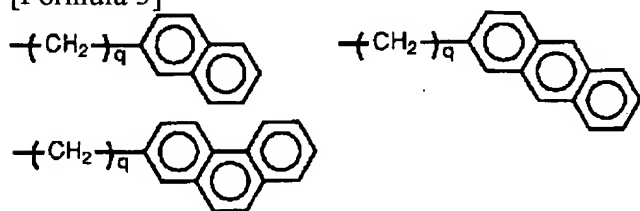
[0020] Even if R19-R37 are the same respectively, they may differ from each other, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. can be mentioned, for example. Moreover, as a hydrocarbon group, the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10, the cycloalkyl machine of the carbon atomic numbers 5-15, the aromatic-hydrocarbon machine of the carbon atomic numbers 6-12, etc. can be mentioned. As an example of the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl machine, an isobutyl machine, n-amyl group, a neopentyl machine, n-hexyl machine, n-octyl machine, n-decyl group, a 2-ethylhexyl machine, etc. can be mentioned, and a cyclohexyl machine, a methyl cyclohexyl machine, an ethyl cyclohexyl machine, etc. can be mentioned as an example of the cycloalkyl machine of the carbon atomic numbers 5-15. Moreover, as an example of the aromatic-hydrocarbon machine of the carbon atomic numbers 6-12, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl machine, etc. can be mentioned.

[0021] Moreover, you may couple directly the carbon atom which R29 has combined with the carbon atom which R31 has combined with the carbon atom which R27 has combined, or the carbon atom which R28 has combined, without having joined together through the alkylene machine of the carbon atomic numbers 1-3, and minding no basis.

[0022] Furthermore, at the time of $n=m=0$, it may join together mutually and R33, R30, or R33 and R37 may form the shape of a monocycle, and the many annular aromatic ring. It is desirable when the basis as which R33 and R30 combine with mutually, and are especially expressed in the following formula at the time of $n=m=0$ is formed. In the following formula, q is the same in a formula (II).

[0023]

[Formula 3]



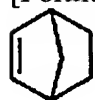
[0024] As the annular olefin (a) or the example of (b) expressed with the aforementioned formula (I) or (II) A bicyclo [2.2.1] hept-2-en derivative and tricyclo [4. 3.0.12, a 5]-3-decene derivative, tricyclo [-- 4. -- 3.0.12, a 5]-3-undecene derivative, and tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and a 10]-3-dodecen derivative -- PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, a 14]-4-hexa decene derivative, PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02,

7.09, a 13]-4-hexa decene derivative, PENTA cyclo [7. 4.0.12, 5.19, 12.08, a 13]-3-pentadecene derivative, A pentacyclo pentadecadiene derivative and PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, a 13]-3-pentadecene derivative, Hexa cyclo [6. 6.1.13, 6.110, 13.02, 7.09, a 14]-4-heptadecene derivative, Heptacyclo [8.7.013.6.110, 17.112, 15.02, 7.011, a 16]-4-ray KOSEN derivative, Heptacyclo [8. 7.0.13, 6.110, 17.112, 17.02, 7.011, a 16]-5-ray KOSEN derivative, Heptacyclo [8. 8.0.14, 7.111, 18.113, 16.03, 8.012, a 17]-5-HENEIKOSEN derivative, Heptacyclo [8.8.012, 9.14, 7.111, 18.03, 8.012, a 17]-5-HENEIKOSEN derivative, Octacyclo [8. 8.0.12, 9.14, 7.111, 18.113, 16.03, 8.012, a 17]-5-DOKOSEN derivative, A 10.9.1.14, 7.113, 20.115, 18.03, 8.02, and nonacyclo [10.012, 21.014, 19]-5-pen TAKOSEN derivative, nonacyclo [-- 10. -- 10.1. -- 15, 8.114, 21.116, 19.02, and 11. -- 04, 9.013, 22.015, the 20]-5-hexa KOSEN derivative 1, the 4-methano -1, 4 and 4a, and a 9a-tetrahydro fluorene derivative -- 1, 4-methano - Derivatives, such as a 1, 4,a [4], 5, 10, and 10a-hexahydro anthracene derivative and a cyclopentadiene-acenaphthylene addition product, etc. can be mentioned.

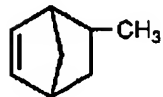
[0025] Furthermore, the compound shown below can be mentioned as a concrete compound of the annular olefin expressed with the aforementioned formula (I) or (II).

[0026]

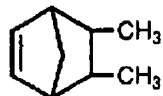
[Formula 4]



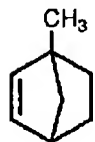
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



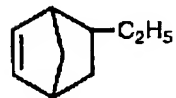
6-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



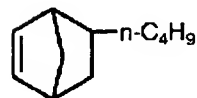
5,6-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



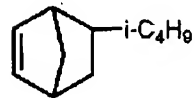
1-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



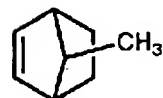
6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



6-n-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



6-イソブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

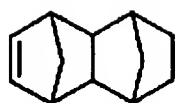


7-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

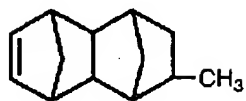
などのビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

[0027]

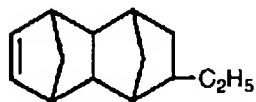
[Formula 5]



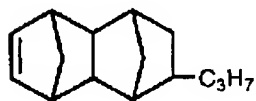
テトラシクロ[4.4.0.12.5.17.10]
-3-ドデセン



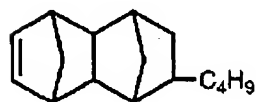
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン



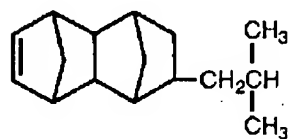
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン

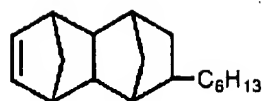


8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン



8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン

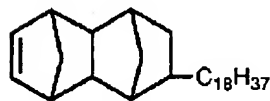
[0028]
[Formula 6]



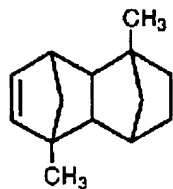
8-ヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン



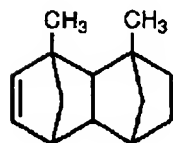
8-シクロヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン



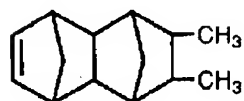
8-ステアリルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン

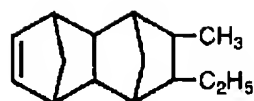


2,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン

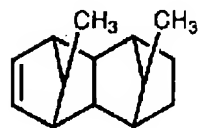


8,9-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン

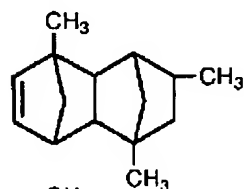
[0029]
[Formula 7]



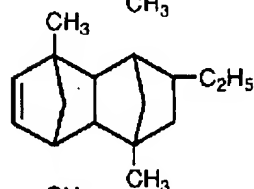
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



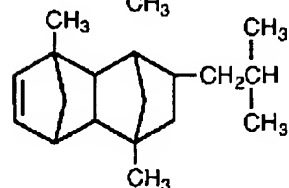
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



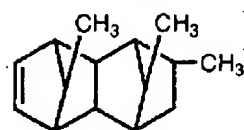
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

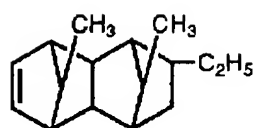


9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

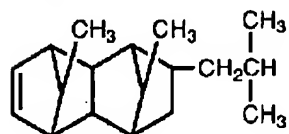


9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

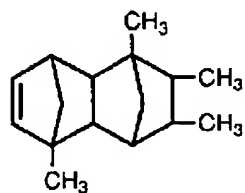
[0030]
[Formula 8]



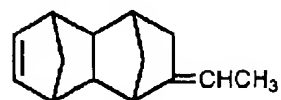
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



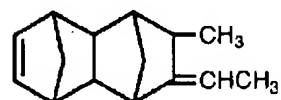
9-イソブチル-11,12-ジメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



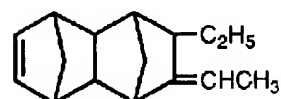
5,8,9,10-テトラメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



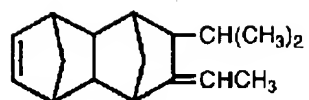
8-エチリデン-9-メチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



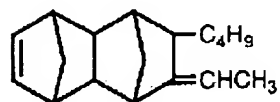
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

[0031]

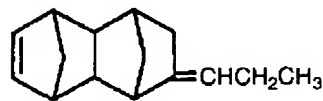
[Formula 9]



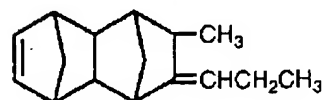
8-エチリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン



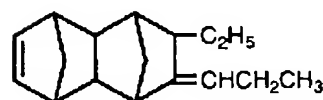
8-エチリデン-9-ブチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン



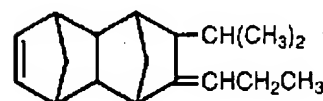
8-n-プロピリデンテトラ
シクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-メチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン



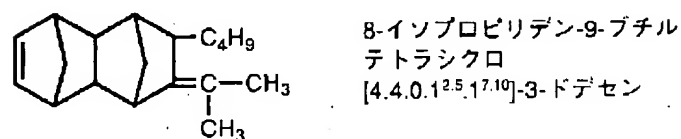
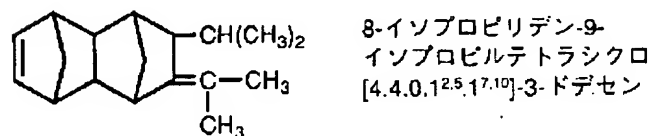
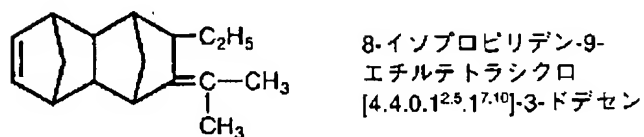
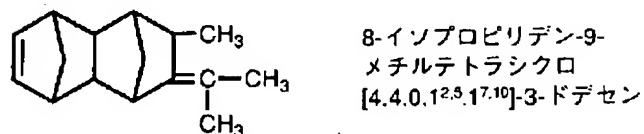
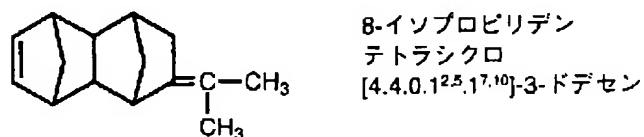
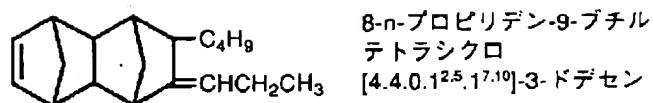
8-n-プロピリデン-9-エチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.17,10]-3-ドデセン

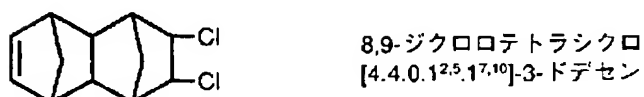
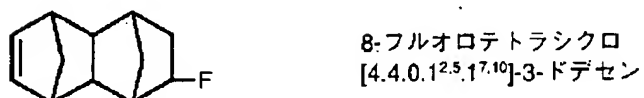
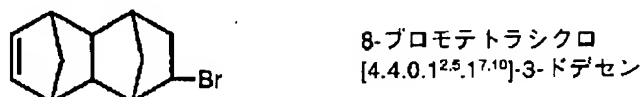
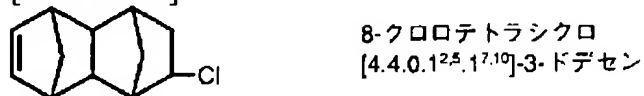
[0032]

[Formula 10]



[0033]

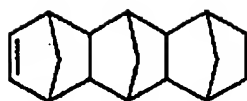
[Formula 11]



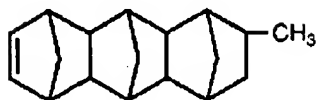
などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.10]-3-ドデセン誘導体；

[0034]

[Formula 12]



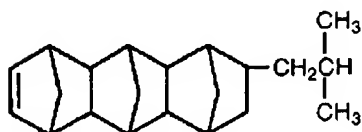
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン



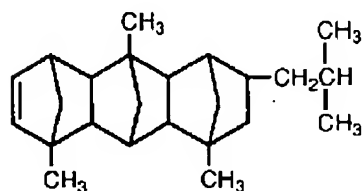
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン

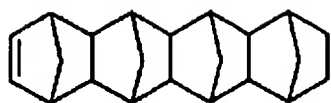


1,6,10-トリメチル-12-
イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン

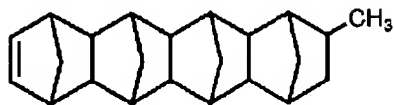
などのヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

[0035]

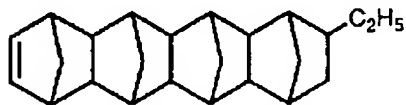
[Formula 13]



オクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

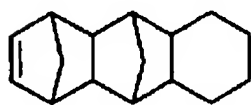


15-メチルオクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

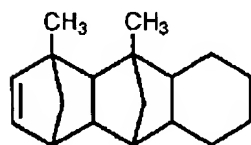


15-エチルオクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

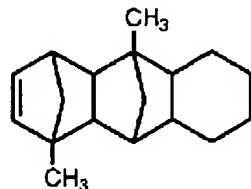
などのオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

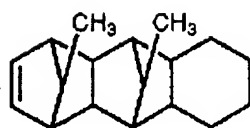


1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン



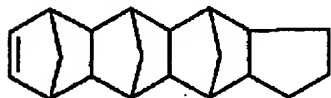
1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

[0036]
[Formula 14]

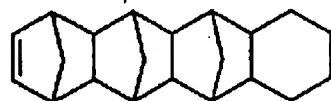


15,16-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体；

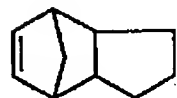


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン

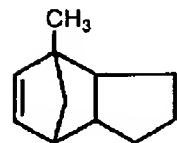


ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



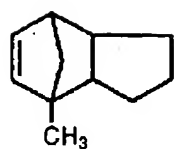
トリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



2-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

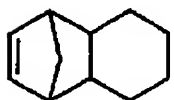
[0037]

[Formula 15]

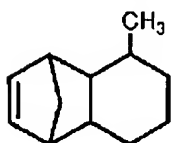


5-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

などのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

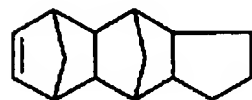


トリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

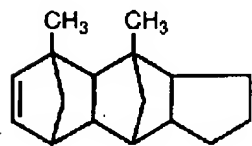


10-メチルトリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

などのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；

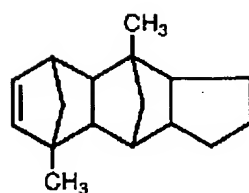


ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

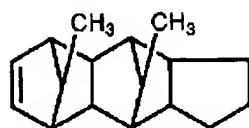


1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

[0038]
[Formula 16]

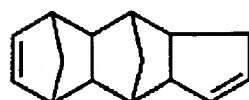


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-
4-ペンタデセン



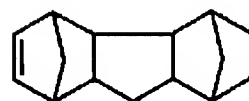
14,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-
4-ペンタデセン

などのペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体；

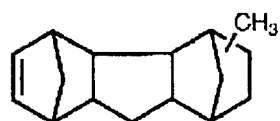


ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-
4,10-ペンタデカジエン

などのジエン化合物；



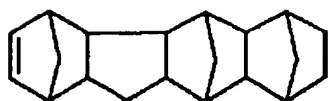
ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-
3-ペンタデセン



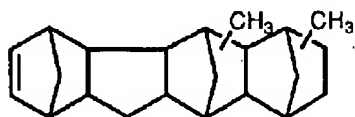
メチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-
3-ペンタデセン

などのペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン
誘導体；

[0039]
[Formula 17]

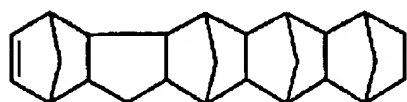


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-
-4-エイコセン

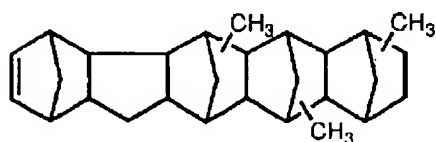


ジメチル置換ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-
-4-エイコセン

などのヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-
エイコセン誘導体；



ノナシクロ
[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.
0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-
-5-ペンタコセン

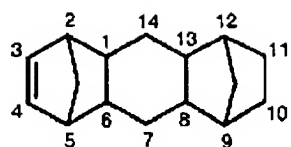


トリメチル置換ノナシクロ
[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.
0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-
-5-ペンタコセン

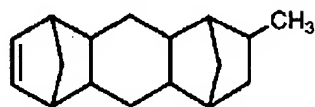
などのノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-
-5-ペンタコセン誘導体；

[0040]

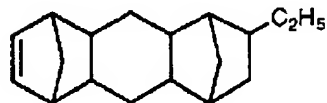
[Formula 18]



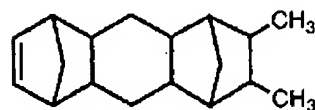
ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン



11-メチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン

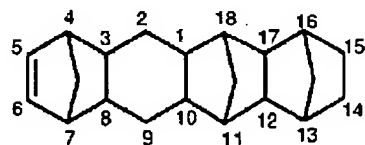


11-エチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン

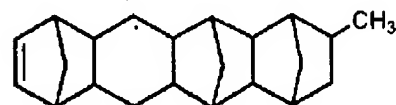


10,11-ジメチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体；



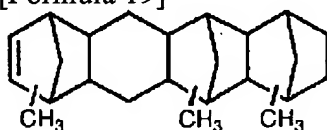
ペンタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン



15-メチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

[0041]

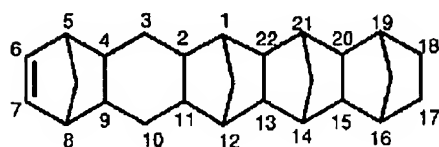
[Formula 19]



トリメチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン誘導体；



ノナシクロ
[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]
-6-ヘキサコセン

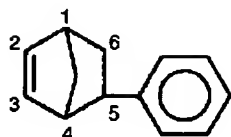
などのノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]

-6-ヘキサコセン誘導体；

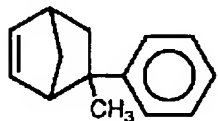
[0042]

[Formula 20]

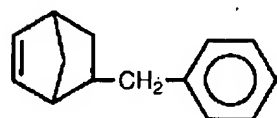
そしてさらには、



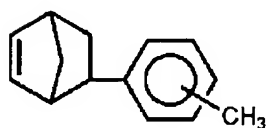
5-フェニル-ビスクロ[2.2.1]
ヘプト-2-エン



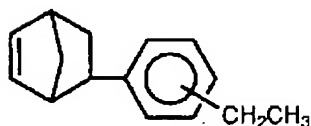
5-メチル-5-フェニル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



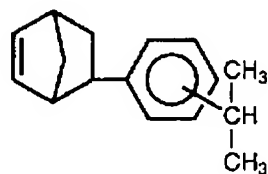
5-ベンジル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-トリル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

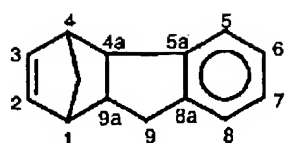


5-(エチルフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

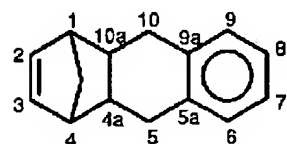


5-(イソプロピルフェニル)-
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

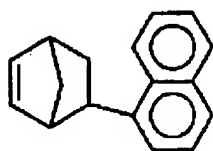
[0043]
[Formula 21]



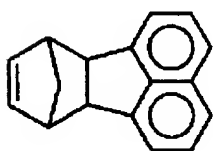
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



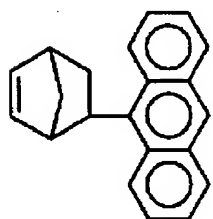
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン



5-(α-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



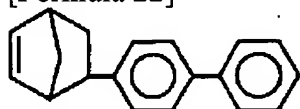
シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物



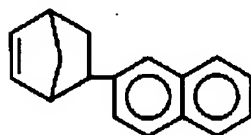
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

[0044]

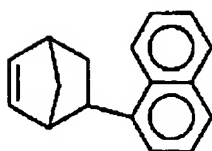
[Formula 22]



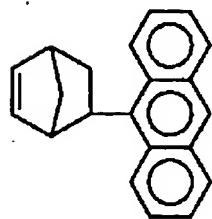
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



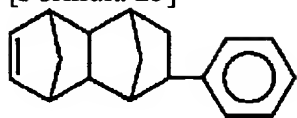
5-(α-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



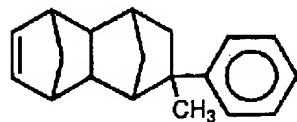
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

[0045]

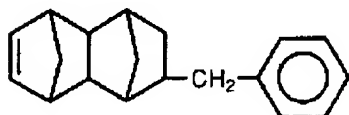
[Formula 23]



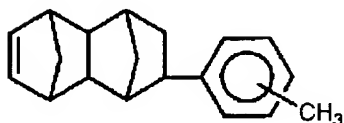
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



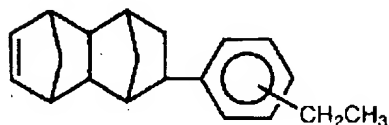
8-メチル-8-フェニル-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



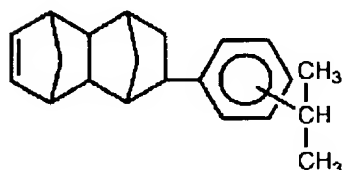
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



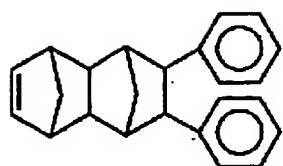
8-(エチルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



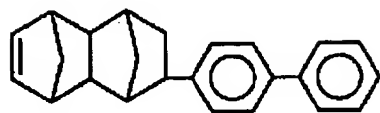
8-(イソプロピルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

[0046]

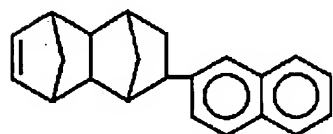
[Formula 24]



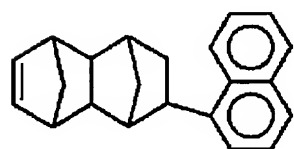
8,9-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.10]
-3-ドデセン



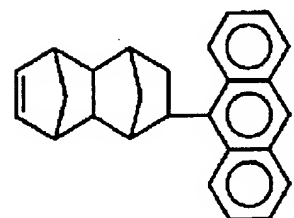
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.10]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.10]
-3-ドデセン



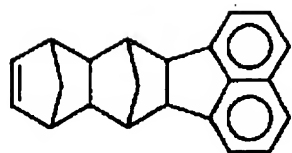
8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.10]
-3-ドデセン



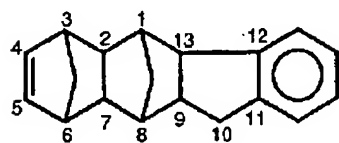
8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
17.10]-3-ドデセン

[0047]

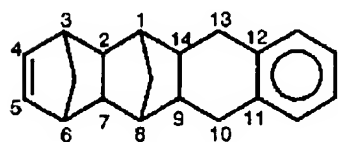
[Formula 25]



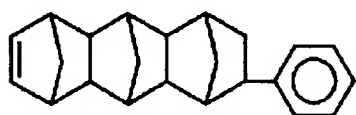
(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物)に
シクロペンタジエンをさらに
付加した化合物



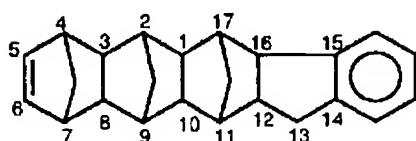
11,12-ベンゾ・ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾ・ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン



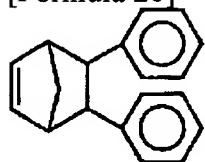
11-フェニル・ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン



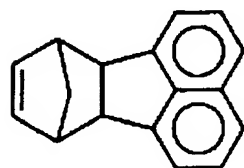
14,15-ベンゾ・ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,15}]
-5-エイコセン

[0048]

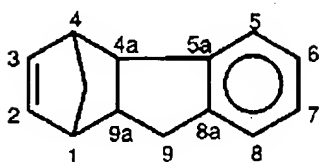
[Formula 26]



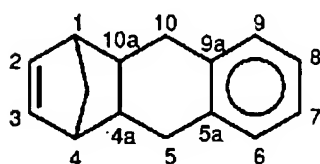
5,6-ジフェニル・ビスシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

[0049] moreover, as the annular olefin (a) expressed with a formula (I) or (II), or (b) Besides the above-mentioned compound, it is 1, 4, 5, and 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-methyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-ethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-propyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-hexyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2, 3-dimethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-methyl-3-ethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-chloro - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-bromine - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-fluoro - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2, 3-dichloro - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-cyclohexyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-n-butyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-isobutyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - Octahydronaphthalene, such as 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, can be illustrated.

[0050] The annular olefin (a) expressed with the aforementioned formula (I) or a formula (II) or (b) can be easily manufactured by making cyclopentadienes, and corresponding olefins or annular olefins condense according to a Diels-Alder reaction.

[0051] In this invention an annular olefin system resin (A) It is what makes a principal component the annular olefin (b) expressed with the annular olefin (a) and/or formula (II) which are expressed with the aforementioned formula (I). For example, the annular olefin expressed with the annular olefin (a) and/or formula (II) which are expressed with the aforementioned formula (I) (b), The random copolymer obtained according to addition polymerization with ethylene (annular olefin random copolymer), The independent ring-opening-polymerization object of an annular olefin (b) expressed with the independent ring-opening-polymerization object or independent formula (II) of an annular olefin (a) expressed with the aforementioned formula (I), They are the ring breakage copolymers (annular olefin ring breakage (**)) polymer) or these hydrogenation objects of the annular olefin (a) expressed with a formula (I), and the annular olefin (b) expressed with a formula (II).

[0052] Moreover, the annular olefin system resin (A) may contain other olefin compounds as a copolymerization unit within limits which do not spoil the property of the electret of this invention besides ethylene. As other olefin compounds, for example A propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetrapod decene, 1-hexa decene, 1-octadecene, The alpha olefin of the carbon atomic numbers 3-20, such as 1-ray KOSEN; A cyclopentene, Alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexene, 3-methyl cyclohexene, cyclo octene,a [3], 5 and 6, 7a-tetrahydro-4, and 7-methano-1H-indene; 1, 4-hexadiene, The 4-methyl -1, 4-hexadiene, the 5-methyl -1, 4-hexadiene, 1, 7-OKUTA diene, a dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, Nonconjugated diene [, such as 5-vinyl-2-norbornene,]; Norbornene -2, 5-methyl norbornene -2, 5-ethyl norbornene -2, 5-isopropyl norbornene -2, 5-n-butyl norbornene -2, 5-i-butyl norbornene -2, 5, 6-dimethyl norbornene -2, 5-chloro norbornene -2, 2-fluoro norbornene - The norbornene of 2, 5, and 6-dichloro norbornene-2 grade can be mentioned. Even if other olefin compounds of these are independent one sort, two or more sorts of combination may be included in the annular olefin system resin (A). Also in these, the alpha olefin of the carbon atomic numbers 3-15 is desirable, and especially the alpha olefin of the carbon atomic numbers 3-10 is desirable.

[0053] When the compound which has a double bond in [two or more] a molecule as annular olefins other than the annular olefin expressed with a formula (I) and (II) is used, it can hydrogenate in order to raise thermal resistance etc., and can use.

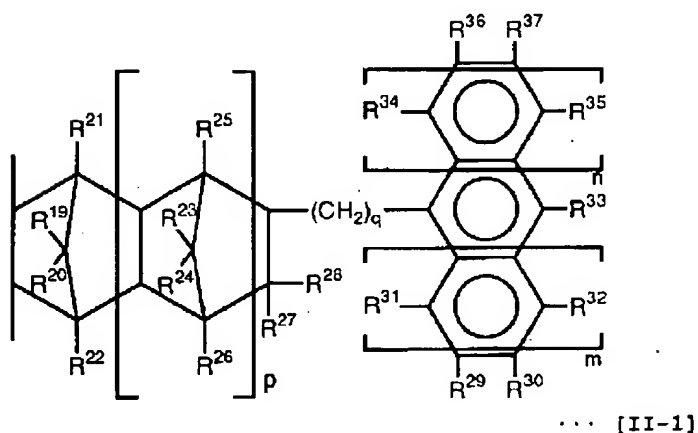
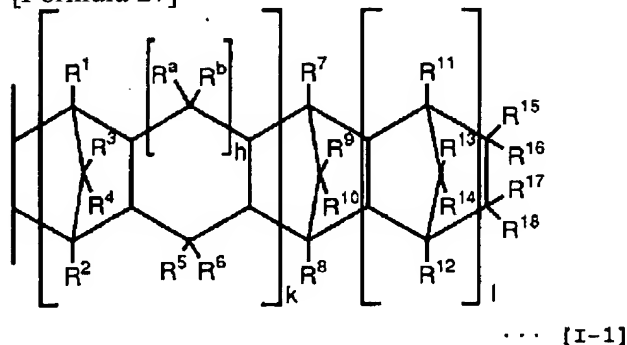
[0054] The aforementioned annular olefin random copolymer which is the example of an annular olefin system resin (A) can be manufactured by making other olefin compounds used for the annular olefin (b) usually expressed with the annular olefin (a) and/or the aforementioned formula (II) which are expressed with the aforementioned formula (I), ethylene, and a row if needed react in a reaction solvent using the

catalyst which consists of a vanadium compound of fusibility, and an organoaluminium compound to a reaction solvent.

[0055] The annular olefin (a) expressed with a formula (I) or a formula (II) in the annular olefin random copolymer obtained or (b) is considered to form the following formula (I-1) or (II-1) the repeat structural unit expressed, respectively.

[0056]

[Formula 27]



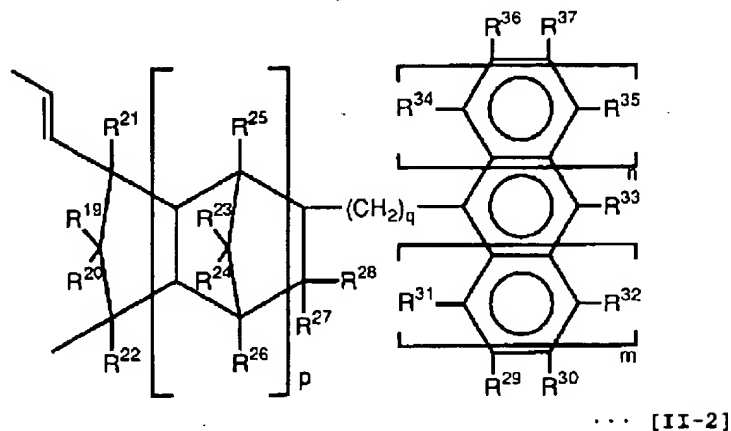
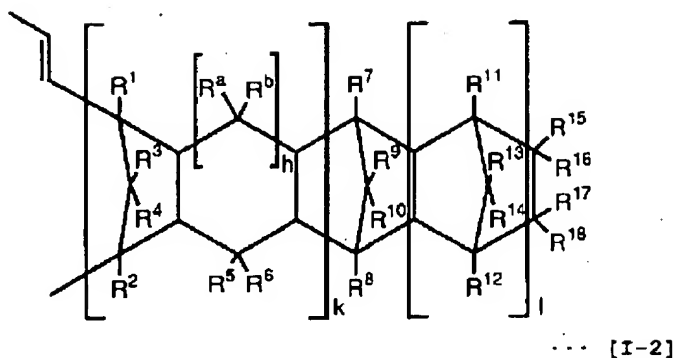
[0057] In the above-mentioned formula (I-1), k, l, h, R1 -R18, and Ra and Rb are as having defined the aforementioned formula (I). Moreover, in the above-mentioned formula (II-1), p, q, m, n, R19-R37 are as having defined the aforementioned formula (II).

[0058] The independent ring-opening-polymerization object of an annular olefin (b) expressed with the independent ring-opening-polymerization object or independent formula (II) of an annular olefin (a) expressed with the aforementioned formula (I), Or the ring breakage copolymer (henceforth an "annular olefin ring breakage (**)" polymer") of the annular olefin (a) expressed with a formula (I), and the annular olefin (b) expressed with a formula (II) The annular olefin expressed with the annular olefin (a) and/or the aforementioned formula (II) which are expressed with the aforementioned formula (I) (b), The olefin compound besides the above used for a row if needed A ruthenium, The halogenide of metals, such as a rhodium, palladium, an osmium, an indium, and platinum, the nitrate of these metals, or the acetylacetonate compound of these metals, The catalyst which consists of a reducing agent; it can manufacture by carrying out a polymerization (**) to the bottom of existence of the catalyst which consists of the halogenide of metals, such as titanium, palladium, a zirconium, and molybdenum, or an acetylacetonate compound of these metals, and organic aluminum.

[0059] an annular olefin ring breakage (**) polymerization -- in the inside of the body, it is thought that the annular olefin (b) expressed with the annular olefin (a) and formula (II) which are expressed with a formula (I) forms the following formula (I-2) or (II-2) the repeat structural unit expressed, respectively

[0060]

[Formula 28]



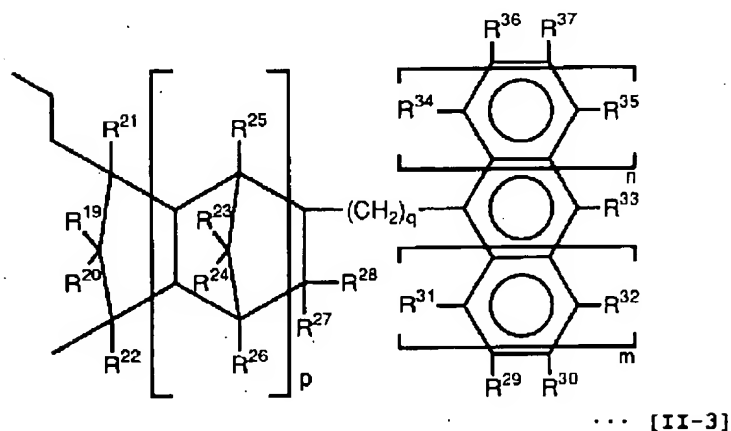
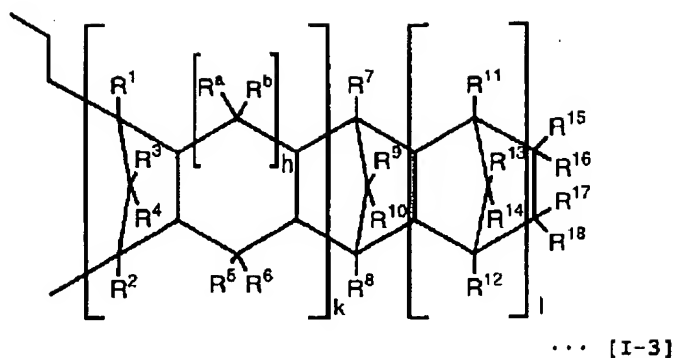
[0061] In the above-mentioned formula (I-2), k, l, h, R1 -R18, and Ra and Rb are as having defined the aforementioned formula (I). Moreover, in a formula (II-2), p, q, m, n, R19-R37 are as having defined the aforementioned formula (II).

[0062] Moreover, the hydrogenation object of an annular olefin ring breakage (**) polymer can be manufactured by returning the annular olefin ring breakage (**) polymer obtained as mentioned above from hydrogen to the bottom of existence of catalysts for hydrogenation.

[0063] It is thought that the annular olefin (b) expressed with the annular olefin (a) and formula (II) which are expressed with a formula (I) in the hydrogenation object of this annular olefin ring breakage (**) polymer forms the following formula (I-3) or (II-3) the repeat structural unit expressed, respectively.

[0064]

[Formula 29]



[0065] In the aforementioned formula (I-3), k, l, h, R1 -R18, and Ra and Rb are as having defined the aforementioned formula (I). Moreover, in a formula (II-3), p, q, m, n, R19-R37 are as having defined the aforementioned formula (II).

[0066] The annular olefin system resin (A) which is the above, and is made and manufactured is refined through a deliming process, a filtration process, a deposit process, etc. if needed. For example, a deliming process is a process which removes the catalyst residue which remains in a resin by contacting reaction mixture in alkali solution. Moreover, a deposit process is a process which deposits the resin which supplies reaction mixture in the poor solvent to a resin, and is dissolving into a reaction solvent.

[0067] Moreover, the annular olefin system resin (A) used by this invention can also be manufactured by choosing conditions suitably according to various kinds of methods (references, such as JP,60-168708,A, a 61-120816 official report, a 61-115912 official report, a 61-115916 official report, a 61-271308 official report, a 61-272216 official report, a 62-252406 official report, and a 62-252407 official report) which these people proposed previously outside the above.

[0068] As for this annular olefin system resin (A), the iodine number of the many is usually as follows [one (g / 100g of resins)] below five (g / 100g of resins).

[0069] Moreover, as for the hydrogenation object of an annular olefin random copolymer, an annular olefin ring breakage (**) polymer, and an annular olefin ring breakage (**) polymer, what the limiting viscosity [eta] measured in the 135-degree C decalin is the thing of 0.01 - 20 dl/g, and is 0.05 - 10 dl/g, and further 0.08 - 8 dl/g especially is usually desirable.

[0070] Furthermore, generally an annular olefin system resin (A) is an amorphia or low crystalline thing, and is an amorphia desirable thing. Therefore, this annular olefin system resin (A) has good transparency. Moreover, the melting point is not observed, even if the degree of crystallinity with which this annular olefin system resin (A) is measured by the X diffraction is usually 0% and 5% or less and many of those measure the melting point with a differential scan type calorimeter (DSC).

[0071] This annular olefin system resin (A) has a glass transition temperature (Tg) and a high softening temperature (TMA). a glass transition temperature (Tg) -- usually -- 50-230-degree C 230 degrees C or

less are within the limits of 100-200 degrees C especially preferably Especially, the annular olefin system resin (A) whose softening temperature is 70-180 degrees C is desirable.

[0072] Moreover, 350-420 degrees C especially of pyrolysis temperature of this annular olefin system resin (A) are usually within the limits of 370-400 degrees C.

[0073] the mechanical property of this annular olefin system resin (A) -- a tension elastic modulus -- usually -- 1×10^4 - 5×10^4 kg/cm² it is -- tensile strength -- usually -- 300 - 1500 kg/cm² it is .

[0074] moreover, the density of this annular olefin system resin (A) -- usually -- 0.86 - 1.10 g/cm³ -- desirable -- 0.88 - 1.08 g/cm³ It is a range.

[0075] The denaturation high molecular compound (B) which is the (B) component of the resin constituent which constitutes the electret of this invention carries out the graft copolymerization of at least one sort of denaturation monomers chosen as a high molecular compound from a unsaturated carboxylic acid and its derivative, and it comes to denaturalize it.

[0076] The usual non-polar high molecular compound is sufficient as the high molecular compound which is the principal component of a denaturation high molecular compound (B), and it is not restricted especially. The mixture which consists of at least two or more sorts chosen from the homopolymer of the above-mentioned annular olefin system resin (A) and an alpha olefin, the copolymers which consist of two or more sorts of alpha olefins or these homopolymers, and a copolymer as this high molecular compound is mentioned. As an alpha olefin, ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, an iso pentene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-hexa decene, 1-OKUTADEZEN, 1-ray KOSEN, etc. are mentioned, for example. As an example of this high molecular compound, a propylene, ethylene, polyethylene, polypropylene, a poly1 butene, a poly4 methyl 1 pentene, an ethylene propylene rubber, ethylene and 1-butene copolymer, ethylene and a 4-methyl-1-pentene copolymer, a propylene and 1-butene copolymer, 4-methyl-1-pentene, 1-decene copolymer, etc. are mentioned.

[0077] As the unsaturated carboxylic acid which is a denaturation monomer, and its derivative For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-ethyl acrylic acid, a maleic acid, Boletic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a tetrahydrophthal acid, a methyl tetrahydrophthal acid, The endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en -2, 3-dicarboxylic acid (NAJIKKU acid), As a derivative of unsaturation dicarboxylic acids, such as the methyl-endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en -2 and 3-dicarboxylic acid (methyl NAJIKKU acid), and these unsaturation dicarboxylic acids The acid halide of these unsaturation dicarboxylic acids, an amide, imide, an acid anhydride, ester, etc. are mentioned. As an example of the derivative of this unsaturation dicarboxylic acid, chlorination MARENIRU, maleimide, maleic-anhydride, anhydrous citraconic-acid, and maleic-acid monomethyl, a maleic-acid dimethyl, etc. are mentioned. These unsaturated carboxylic acid and its derivative are used, even if it combines two or more sorts, even when it is independent one sort. Also in these, an unsaturation dicarboxylic acid and its acid anhydride are desirable, and a maleic acid, NAJIKKU acids, and these acid anhydrides are desirable especially.

[0078] Especially manufacture of a denaturation high molecular compound (B) is not restricted, but can be performed according to a conventional method. For example, the method of carrying out melting of the high molecular compound, and adding and carrying out the graft copolymerization of the denaturation monomer or a high molecular compound can be dissolved in a solvent, and it can carry out according to methods, such as the method of adding and carrying out copolymerization of the denaturation monomer. Also in which method, if a copolymerization reaction is performed to the bottom of existence of a radical polymerization initiator, since graft copolymerization can be performed efficiently, it is desirable. As a radical polymerization initiator used, organic peroxide, organic pel ester, an azo compound, etc. are mentioned, for example. Moreover, you may urge radical generating by irradiation of ionizing radiation, ultraviolet rays, etc.

[0079] In a denaturation high molecular compound (B), usually, the content of grafts of at least one sort of denaturation monomers chosen from these unsaturated carboxylic acid and its derivative, i.e., the amount of a denaturation high molecular compound, is 0.05 - 15 % of the weight, and it is 0.1 - 5 % of the weight preferably.

[0080] moreover, the content rate of the annular olefin system resin in a resin constituent (A), and a denaturation high molecular compound (B) -- the annular olefin system (resin A) 100 weight section -- receiving -- the denaturation high molecular compound (B) 0.5 - 40 weight sections -- 2 - 15 weight section comes out comparatively preferably

[0081] Furthermore, the resin constituent which forms the electret of this invention may contain other resins in addition to the aforementioned annular olefin system resin (A) and a denaturation high molecular compound (B). It is desirable, when a resin constituent contains other resins, and other resins distribute minutely and form the so-called polymer alloy into an annular olefin system resin (A).

[0082] As other resins used, the thing of instantiation is mentioned to following the (1) - (17).

[0083] (1) As a polymer example guided from the hydrocarbon which has one piece or two unsaturated bonds, polyolefines, such as polyethylene, polypropylene, the poly methylbutene -1, the poly 4-methyl pentene -1, a polybutene -1, and polystyrene, etc. can be mentioned. These polyolefines may have the structure of cross linkage.

[0084] (2) As a halogen content vinyl polymerization object example, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, the poly fluoride vinyl, a polychloroprene, polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene and a 6 fluoride [propylene] copolymer, chlorination rubber, etc. can be mentioned.

[0085] (3) alpha, The copolymer (example; acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, an acrylonitrile styrene copolymer, an acrylonitrile styrene acrylic-ester copolymer) of beta-unsaturation acid and the monomer which constitutes a polyacrylate, a polymethacrylate, a polyacrylamide, a polyacrylonitrile, or the aforementioned polymer as a polymer example guided from the derivative etc. can be mentioned.

[0086] (4) A copolymer (example; ethylene, a vinyl acetate copolymer) with the monomer which constitutes polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, a police rare phosphoric-acid vinyl, the poly benzoic-acid vinyl, a polymer lane acid vinyl, a polyvinyl butyral, poly allyl-compound phthalate, the poly allyl-compound melamine, or the aforementioned polymer etc. can be mentioned as a polymer example guided from a unsaturated alcohol, an amine, its acyl derivative, or an acetal.

[0087] (5) As a polymer example guided from epoxide, the polymer guided from a polyethylene oxide or screw glycidyl ether can be mentioned.

[0088] (6) As a polyacetal example, a polyoxymethylene, a polyoxyethylene, a polyoxymethylene that contains ethylene oxide as a comonomer can be mentioned.

[0089] (7) Polyphenylene oxide.

(8) Polycarbonate.

(9) Polysulfone.

[0090] (10) Polyurethane and a urea-resin.

(11) Nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, etc. can be mentioned as the polyamide guided from a diamine, a dicarboxylic acid, an amino carboxylic acid, or the ****ing lactam, and a KOPORI amide example.

[0091] (12) as the polyester example guided from a dicarboxylic acid, dialcohol, a hydroxy acid, or the ****ing lactone -- polyester terephthalate, a polybutylene terephthalate, and poly -- 1 and 4-dimethylol cyclohexane terephthalate etc. can be mentioned

[0092] (13) Phenol-formaldehyde resin, a formaldehyde resin, a melamine formaldehyde resin, etc. can be mentioned as a polymer example which has the structure of cross linkage guided from an aldehyde, a phenol, a urea, or a melamine.

[0093] (14) A glycerol phthalic resin etc. can be mentioned as an alkyd-resin example.

(15) It is a halogen content reforming resin to the unsaturated polyester resin and row which are guided from the KOPORI ester which is the copolymer of saturation or an unsaturation dicarboxylic acid, and polyhydric alcohol, and are obtained as a cross linking agent using a vinyl compound.

[0094] (16) As a natural polymer example, a cellulose, rubber, protein, or those derivatives (example; cellulose acetate, a cellulose propionate, a cellulose ether) can be mentioned.

[0095] (17) The rubber-like component specifically chosen from the group of elasticity polymer (i) - (v) can be mentioned. [which is described below]

[0096] (i) The elasticity polymer containing the elasticity polymerization annulus-like olefin component containing an annular olefin component is an elasticity polymer obtained by carrying out copolymerization of ethylene, having used it on the occasion of manufacture of the aforementioned annular olefin system resin (A), an annular olefin (a) of the same kind, or the (b) (formula (I) or (II)). It can be used for this elasticity polymer (i) in the range by which a property is not spoiled in an alpha olefin except that an annular olefin and ethylene are used as an indispensable component. As an alpha olefin, a propylene, 1-butene, a 4-methyl-1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetrapod decene, 1-hexa decene, 1-octadecene, 1-ray KOSEN, etc. can be mentioned, for example. In these, the alpha olefin of the carbon atomic numbers 3-20 is desirable. Moreover, annular olefins, such as norbornene, ethylidene norbornene, and a dicyclopentadiene, and an annular diene are also desirable.

[0097] the elasticity polymer (i) containing an annular olefin component -- setting -- an ethylene content -- usually -- 40 - 98-mol % -- it is the 50 - 90-mol range of % preferably Moreover, the 2-50-mol range of the content of an alpha olefin is usually %, and usually, the content of an annular olefin is 2-20-mol %, and is % of the amount of 2-15 mols preferably.

[0098] This elasticity polymer (i) is different from the aforementioned annular olefin system resin (A), 0 degree C or less of glass transition temperatures (Tg) is a thing -10 degrees C or less preferably, and the limiting viscosity [eta] measured in the 135-degree C decalin is usually the thing of 0.8 - 7 dl/g preferably 0.01 to 10 dl/g. moreover, the degree of crystallinity which measured this elasticity polymer (i) with the X-ray diffraction method -- usually -- it is the thing of 0 - 5% of range especially preferably 0 to 7% preferably 0 to 10%

[0099] An elasticity polymer (i) can choose and manufacture conditions suitably according to the method proposed by JP,60-168708,A, JP,61-120816,A, JP,61-115912,A, JP,61-115916,A, JP,61-271308,A, JP,61-272216,A, JP,62-252406,A, JP,62-252406,A, etc.

[0100] In addition, when a resin constituent contains the polymer alloy of an annular olefin system resin (A) and a these rubber-like component, crosslinking reaction may be performed to the bottom of existence of organic peroxide, and the resin constituent containing such a cross-linking polymer alloy can form the electret excellent in rigidity and shock resistance.

[0101] (ii) The alpha olefin system copolymer (ii) used as an alpha olefin system copolymer elasticity polymer consists of at least two sorts of alpha olefins, and is an amorphia or low crystalline copolymer. As an example, ethylene and an alpha olefin copolymer, a propylene, an alpha olefin copolymer, etc. are mentioned.

[0102] As an alpha olefin which constitutes ethylene and an alpha olefin copolymer, the thing of carbon numbers 3-20 is usually used, and alpha olefins and such mixture, such as a propylene, 1-butene, a 4-methyl-1-butene, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene, can be mentioned as an example. Also in these, especially the alpha olefin of carbon numbers 3-10 is desirable.

[0103] The mole ratios of the ethylene/alpha olefin in ethylene and an alpha olefin copolymer are usually 40 / 60 - 95/5. Moreover, it is desirable that it is 40 / 60 - 90/10 when an alpha olefin is a propylene, and when alpha olefins are four or more carbon numbers, it is desirable that it is 50 / 50 - 95/5.

[0104] As an alpha olefin which constitutes a propylene and an alpha olefin copolymer, the thing of carbon numbers 4-20 is usually used, and alpha olefins and such mixture, such as 1-butene, a 4-methyl-1-butene, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene, can be mentioned as an example. Also in these, especially the alpha olefin of carbon numbers 4-10 is desirable.

[0105] The mole ratios of the propylene/alpha olefin in this propylene and alpha-olefin copolymer are usually 50 / 50 - 95/5.

[0106] (iii) As an alpha olefin diene system copolymer (iii) used as an alpha olefin diene system copolymer elasticity polymer, ethylene and alpha olefin diene copolymer rubber, a propylene, alpha olefin diene copolymer rubber, etc. are mentioned.

[0107] as the alpha olefin which constitutes these copolymer rubber -- the alpha olefin of carbon numbers 3-20 (in the case of a propylene and an alpha olefin, it is 4-20) -- specifically, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, such mixture, etc. can be

mentioned In these, the alpha olefin of the carbon atomic numbers 3-10 is desirable.

[0108] moreover, as a diene component which constitutes these copolymer rubber For example, 1, 4-hexadiene, 1, 6-OKUTA diene, the 2-methyl -1, 5-hexadiene, Chain-like nonconjugated diene, such as the 6-methyl -1, 5-heptadiene, the 7-methyl -1, and 6-OKUTA diene, A cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, a methyl tetrahydro indene, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, Annular nonconjugated diene, such as 5-isopropylidene-2-norbornene and 6-chloro methyl-5-isopropenyl-2-norbornene, 2, 3-diisopropylidene-5-norbornene, 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 2-propenyl -2, 2-norbornadiene, etc. can be mentioned.

[0109] The mole ratios of the ethylene/alpha olefin in this ethylene and alpha olefin diene copolymer rubber are usually 40 / 60 - 90/10.

[0110] moreover, the content of the repeat structural unit guided from a diene component into these copolymers rubber -- usually -- 1-20-mol % -- it is 2-15-mol % preferably

[0111] (iv) The aromatic vinyl system hydrocarbon and conjugated-diene system elasticity copolymer used as an aromatic vinyl system hydrocarbon and a conjugated-diene system elasticity copolymer elasticity polymer are an aromatic vinyl system hydrocarbon, a random copolymer with a conjugated diene, block copolymers, or these hydrides. As an example, styrene butadiene block-copolymer rubber, styrene butadiene styrene block-copolymer rubber, styrene isoprene block-copolymer rubber, styrene isoprene styrene block-copolymer rubber, a hydrogenation styrene butadiene styrene block copolymer, hydrogenation styrene isoprene styrene block-copolymer rubber, styrene butadiene random-copolymer rubber, etc. are mentioned.

[0112] The mole ratios of the aromatic vinyl system hydrocarbon / conjugated diene in these copolymer rubber are usually 10 / 90 - 70/30. Moreover, the hydrogenated copolymer rubber is copolymer rubber which hydrogenated a part or all of a double bond that remains in the above-mentioned copolymer rubber.

[0113] (v) Polyisobutylene rubber, a polyisoprene rubber, a polybutadiene rubber, isobutylene isoprene copolymer rubber, etc. are mentioned as an example of the elasticity polymer which consists of an isobutylene or an isobutylene, and a conjugated diene, the isobutylene system elasticity polymer of ***** , or a copolymer (v).

[0114] in addition, the limiting viscosity [eta] which measured the property of (ii) which is an elasticity polymer - (v) a copolymer in the 135-degree C decalin -- usually -- 0.01 - 10 dl/g -- desirable -- the range of 0.08 - 7 dl/g -- it is -- a glass transition temperature (Tg) -- usually -- 0 degree C or less -10 degrees C or less is -20 degrees C or less especially preferably preferably moreover, the degree of crystallinity measured with the X-ray diffraction method -- usually -- 0 - 7% is in 0 - 5% of within the limits preferably especially 0 to 10%

[0115] The resin constituent which forms the electret of this invention blends other resins in addition to an annular olefin system resin (A) and a denaturation high molecular compound (B). When forming a polymer alloy with an annular olefin system resin (A) and other resins and using aforementioned (17) elasticity polymer (i) - (v) as other resins This elasticity polymer receives the annular olefin system (resin A) 100 weight section. Usually, the balance of properties, such as an impact strength of the 5 - 150 weight section and the electret with which the 5 - 100 weight section and using it at a rate of 10 - 80 weight section preferably especially are obtained preferably, rigidity, a heat deflection temperature, and a degree of hardness; becomes good.

[0116] Moreover, the resin constituent may contain a compounding agent, for example, a heat-resistant stabilizer, a weathering stabilizer, a slipping agent, an anti blocking agent, lubricant, the inorganic or organic bulking agent, the color, the pigment, etc. if needed in addition to the aforementioned annular olefin system resin (A) and the denaturation high molecular compound (B).

[0117] Manufacture of this resin constituent can be mixed using a well-known method, and can perform other resins blended with an annular olefin system resin (A) and a denaturation high molecular compound (B), and a row if needed, and other additives. For example, it can mix simultaneously and each component can be performed.

[0118] The electret of this invention can be fabricated and electret--ization-processed in various kinds of

forms, using this resin constituent as a raw material, and let it be the thing of various forms.

[0119] Especially electret-ized processing is not restricted but can be performed according to well-known various methods. For example, after fabricating a melting or method [of cooling and electret-izing, while heating and applying the direct-current high voltage until it softens] (heat electret-ized method); resin constituent for the aforementioned resin constituent in the shape of a film, Apply corona discharge and the pulse-like high voltage on the surface of a film, or both sides of a film are held with a dielectric. How to apply and electret-ize the direct-current high voltage to both sides (electro electret-ized method); the method (radio electret-ized method) of irradiating a gamma ray and an electron ray and electret-izing them etc. is mentioned. More specifically, extending if needed, after fabricating the aforementioned resin constituent in the shape of a film, the method and film which add corona discharge are inserted by the needlelike electrode pair, and the method of performing corona discharge etc. is mentioned. When extending, 1 shaft extension or biaxial extension is sufficient.

[0120] although the electret of this invention was manufactured by corona discharge -- a case -- usually - 10×10^{-9} - 50×10^{-9} C/cm² a grade -- desirable -- 20×10^{-9} - 40×10^{-9} C/cm² It has the surface density of charge of a grade.

[0121] The electret of this invention can be made into various forms, and can choose the form suitably according to a use, a use mode, etc. For example, it can consider as various forms, such as a film, a sheet, fiber, and a nonwoven fabric.

[0122] For example, in order to electret-ize the nonwoven fabric formed from the aforementioned resin constituent, it is manufactured by electret-izing the nonwoven fabric obtained by the manufacture method of well-known synthetic-resin nonwoven fabrics, such as the melt blowing method and the span bond method. It is desirable to electret-ize the nonwoven fabric which formed the discontinuous fiber of the detailed diameter of fiber from the resin constituent in this invention, formed the nonwoven fabric (the melt blowing method) by making this fiber accumulate on a porosity base material, and was subsequently obtained. The example which manufactures an electret-ized nonwoven fabric by the melt blowing method is explained more concretely below.

[0123] A resin constituent is first supplied to an extruder etc. and it extrudes as a detailed resin style from the die for heating melting and the melt blow which kneads and has much pores. A high-speed heating gas style is made to contact, it cools, the extruded resin style is solidified, and it forms in the discontinuous fiber of the detailed diameter of fiber. It is desirable to perform melting of a resin constituent and kneading at temperature which turns into melt viscosity which a resin constituent did not carry out low-molecular quantification by the pyrolysis, and was suitable for melting fabrication, and it is usually desirable to carry out to the bottom of the temperature which is 220-380 degrees C especially 200-400 degrees C.

[0124] the die width of face of the die for a melt blow is usually 1000-2000mm -- ** -- if it carries out, in the nose-of-cam lip section, it has much pores, and 800-3000 holes are usually drilled The path of this hole is usually about 0.5mm. As for the resin style by which melting was carried out, it is desirable to usually extrude by the discharge quantity of about 10-130 kg/hr from this die.

[0125] Thus, by contacting a high-speed heating gas style, the draft of the detailed resin style extruded from the die is carried out in the state of melting, and it is extended in the fiber length direction, and the diameter of fiber turns minutely further and it is formed in detailed discontinuous fiber while being divided. You may spray a heating gas style from the outside of the lip section in the style of [which could extrude the resin style, spraying a heating gas style from the outlet prepared in the interior of the die nose-of-cam lip section in order to have sprayed the heating gas style in the style of the resin, and was extruded from the die] a resin. Even if this heating gas is air, it may be inert gas. Moreover, as for especially the temperature of a heating gas style, it is usually desirable that it is 230-330 degrees C 200-360 degrees C. As for a heating gas style, it is desirable to usually spray by the flow rate of 100-3500m³/hr, especially 200-3200m³/hr.

[0126] The above-mentioned detailed discontinuous fiber is formed in a Webb-like melt blow nonwoven fabric by subsequently to a porosity base material top making it accumulated. As this porosity base material, the network structure object formed, for example with stainless steel, polyester, etc. can be

used. As for the amount of eyes of a nonwoven fabric, it is desirable that they are usually 5 - 100 g/m², especially 10 - 80 g/m². If it is made such an amount of eyes, it has moderate permeability and the nonwoven fabric which does not have variation in the amount of eyes locally, and was excellent also in intensity can be obtained. Moreover, it is desirable for the diameter of average fiber of the fiber which forms a nonwoven fabric to be 1-6 micrometers, and for 0.5-10 micrometers especially of fiber length to be about 50-400mm. It asked for this diameter of average fiber as the average of 30 arbitrary diameters of fiber measured on the electron microscope photograph (500 times) of a nonwoven face side. The nonwoven fabric formed from the above fiber is excellent also in the dust collection nature to detailed dust while it is excellent in permeability. As for the bulk density of a nonwoven fabric, it is desirable that they are 0.05 - 0.40 g/cm³ from fields, such as intensity, the ease of handling, and permeability, especially 0.06 - 0.20 g/cm³. Although the thickness of a nonwoven fabric is determined by the amount of eyes, and bulk density, it is usually desirable that it is 0.1-0.6mm especially 0.1-5mm. As for the limiting viscosity [eta] of the resin constituent (fiber) which forms a nonwoven fabric, it is desirable that it is 0.30 - 0.40 dl/g.

[0127] The electret concerning this invention is obtained by electret--ization-processing by method which mentioned above the nonwoven fabric obtained by doing in this way. For example, although a direct-current-voltage value is suitably chosen as non-**** which impresses direct current voltage to a nonwoven fabric by the configuration of the electrode to be used, inter-electrode distance, processing speed, the amount of electrification charges for which it asks, when inter-electrode distance is 20mm, it is desirable to impress at least preferably -10kV of -15--30kV direct current voltage to a nonwoven fabric. The average surface density of charge (amount) of the electret which consists of such a nonwoven fabric in this invention is usually 0.5-5x10⁻⁹C(clone)/cm². It is desirable that it is a grade.

[0128] The electret concerning this invention remains as it is, and can also be used, the laminating of the reinforcement layer etc. can be carried out and it can also be used for it. Moreover, in case pleating etc. can be processed, it can also use and such processing is given, it is desirable that the laminating of the reinforcement layer etc. is carried out. A reinforcement layer can be formed in the textile fabrics which consist of synthetic resin, such as a polyethylene terephthalate, nylon, and polypropylene, a nonwoven fabric, a network, or paper.

[0129] Since the electret of this invention has high surface density of charge and is excellent in the maintenance nature of hot surface density of charge, it is suitable for the use; medical-application material of the material; electronic copy of audio equipments, such as a microphone, pickup, and a loudspeaker, or printing, especially the charge of medical-device material in contact with blood, etc. It is suitable as a material of the electret filter especially used for an air filter etc.

[0130] A uptake performance is long lasting, if it excels in an elevated temperature and the maintenance nature of the surface density of charge under highly humid and uses as a filter, when the electret concerning especially this invention is formed from the nonwoven fabric. For this reason, the electret which consists of a nonwoven fabric concerning this invention is especially used suitably as an air filter for an air-filter use, for example, an air-conditioner, an air cleaner, a cleaner, a fan heater, and automobiles. Moreover, this electret (nonwoven fabric) can be stuffily used suitably as the industrial use which removes bacterias, such as detailed dust, bacteria, and a virus, a home air mask, etc., even if it equips as a mask for a long time, since it excels in the uptake performance.

[0131]

[Example] this invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely below.

[0132] (Example 1) Ethylene and tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, random copolymer with 10]-3-dodecen (it abbreviates to TCD) (glass transition temperature (T_g) 80 degrees C) The polypropylene (rate of graft by maleic anhydride : 3 % of the weight) 5 weight section by which graft denaturation was carried out by specific gravity 1.02, MFR(ASTM D1238):40g /, and 10min(this copolymer is abbreviated to TCD-A below) 95 weight section, and the maleic anhydride simultaneously Aperture: The extruder (the Japan Steel Works make, ratio-of-length-to-diameter=40) of 40mmphi was supplied, heating fusion was carried out at 250 degrees C, and the resin pellet was obtained.

[0133] The obtained resin pellet was supplied to the tubular-blown-film making machine (the Toshiba Machine Co., Ltd. make, 30mmphi extruder, 80mmphi die), and was fabricated by the process condition of molding-temperature:250 degree C and extruder screw-speed:54rpm, and the film (****:110mm and thickness:30micrometer) was manufactured.

[0134] The sample of a 80mmx220mm size was started from this film. This sample was carried on the ground electrode of the charge impression equipment which consists of the needlelike electrode and stainless steel board ground electrode linked to the direct-current high voltage power supply (product made from **** Precision Device), and electric charge processing was performed on the conditions of 10mm of inter-electrode distance for the temperature of 25 degrees C, the voltage of -7kV, and loading-duration 30 seconds. Subsequently, after short-circuiting both sides by the aluminum plate and removing an unstable surface charge, it put gently on the bottom of a room temperature (about 25 degrees C) for 1 hour, and the electret was obtained. The surface density of charge of this electret ** was measured with the surface-density-of-charge measurement machine (Institute of Physical and Chemical Research make), and was made into initial surface density of charge.

[0135] furthermore, the constant temperature which maintained this electret at the temperature of 60 degrees C, and 80% of relative humidity -- after putting into a constant humidity machine (LHLmade from ***** manufacture- 111) for 24 hours, it cooled to the room temperature and the surface density of charge after 24-hour gentle placement was measured with the surface-density-of-charge measurement machine. From the surface density of charge after this 24-hour gentle placement, and early surface density of charge, it asked for the retention 1 of a surface charge according to the following formula.
Retention = [(surface density of charge after gentle placement)/] (initial surface density of charge) x100 (%)

[0136] the constant temperature which kept the electret the same to the temperature of 80 degrees C, and 90% of relative humidity -- it put into the constant humidity machine (LHLmade from ***** manufacture- 111) for 24 hours, and cooled to the room temperature, and the surface density of charge after 24-hour gentle placement was measured with the surface-density-of-charge measurement machine. From the surface density of charge after this 24-hour gentle placement, and early surface density of charge, it asked for the retention 2 of a surface charge according to the aforementioned formula. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0137] (Example 1 of comparison) Only using ETCD-A which is the copolymer of the ethylene and the annular olefin which were used in the example 1, it fabricated on the film like the example 1, and the electret was manufactured. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is low. A result is shown in Table 1.

[0138] (Example 2 of comparison) Instead of the annular olefin system resin, the electret was manufactured like the example 1 except having used 95 % of the weight (MFR:0.5g/10min) of polypropylene. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is low. A result is shown in Table 1.

[0139] (Example 2) The electret was manufactured like the example 1 using the resin constituent which serves as 90 % of the weight of ETCD-A from 10 % of the weight (rate of a maleic-anhydride graft : 2.22 % of the weight) of maleic-anhydride graft denaturation polyethylene. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0140] (Example 3) The electret was manufactured like the example 1 with 95 % of the weight of ETCD (s) using the resin constituent which consists of 5 % of the weight (rate of a maleic-anhydride graft : 0.69 % of the weight) of ETCD-A which carried out graft denaturation by the maleic anhydride. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated

temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0141] (Example 4) The electret was manufactured like the example 1 using the resin constituent which consists of 90 % of the weight of ETCD-A, and 10 % of the weight (0.69 % of the weight of rates of a maleic-anhydride graft) of ETCD-A which carried out graft denaturation by the maleic anhydride. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0142] (Example 5) The electret was manufactured like the example 1 using the resin constituent which consists of 90 % of the weight (Tg80 degree C, specific gravity 1.02, MFR(ASTM D1238):40g/10min) of random copolymers of ethylene and norbornene, and propylene (PP) (rate of maleic-anhydride graft : 0.69 % of the weight)10 % of the weight which carried out graft denaturation by the maleic anhydride. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0143] (Example 6) The electret was manufactured like the example 1 using the resin constituent which consists of 75 % of the weight of ETCD-A, and 25 % of the weight (0.69 % of the weight of rates of a maleic-anhydride graft) of ETCD-A which carried out graft denaturation by the maleic anhydride. The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is high. A result is shown in Table 1.

[0144] (Example 3 of comparison) The electret was manufactured like the example 1 except having used only polypropylene (MFR:0.5g/10min). The retention 1 and 2 of the surface density of charge of the obtained electret was measured like the example 1. Consequently, it turns out that the retention of the surface density of charge under an elevated temperature is low. A result is shown in Table 1.

[0145]

[Table 1]

表1 表面電荷密度と保持率

	重量比	表面電荷密度と保持率		
		初期表面電荷密度 ($\times 10^{-9}$ C/cm ²)	表面電荷保持率 1 (60°C, 80%, 24hr後) (%)	表面電荷保持率 2 (80°C, 90%, 24hr後) (%)
実施例 1	ETCD-A/無水マレイン酸変性PP	31	100	88
実施例 2	ETCD-A/無水マレイン酸変性PE	39	96	86
実施例 3	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	26	90	87
実施例 4	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	32	94	91
実施例 5	ETN /無水マレイン酸変性PP	32	93	90
実施例 6	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	35	95	92
比較例 1	ETCD-Aのみ	20	48	29
比較例 2	PP/無水マレイン酸変性PP	39	87	53
比較例 3	PPのみ	25	18	10

ETCD-A : エチレンとテトラシクロドデセンとのランダム共重合体
 ETN : エチレンとノルボルネンとのランダム共重合体
 PP : ポリプロピレン

[0146] (Example 7)

(A) the ethylene and tetracyclo [which have the following physical properties -- 4. -- random-copolymer [with 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen] (this is abbreviated to ETCD-B below): (specific gravity 1.04 (ASTM D792) --) MFR150g / 10 minutes (ASTM D1238, 260 degrees C), 97 % of the weight of Tg120 degrees C, (B) ETCD-B (0.69 % of the weight of rates of maleic-anhydride graft denaturation) which carried out graft denaturation by the maleic anhydride as a denaturation high molecular compound was mixed with the tumbler blender, and the resin constituent was prepared. The obtained resin constituent is

inserted in the single screw extruder of 65mmphi, and melting is carried out at 350 degrees C, while extruding by the discharge quantity of 20 kg/hr from the die for a melt blow connected at the nose of cam of an extruder, it takes over, and it is speed 13 m/min. It fabricated to the melt blow nonwoven fabric by taking over. the die width of face of the used die for a melt blow -- 1.3m -- it is -- a die full -- crossing -- fabrication of two trains -- opening of the hole is carried out Moreover, 320-degree C heating air was poured into the die for a melt blow by the flow rate of 500m³/hr.

[0147] the thickness of the melt blow nonwoven fabric obtained as mentioned above -- 0.25mm -- it is -- the amount of eyes -- 20 g/m² it is -- bulk density -- 0.085 g/cm³ it was . Moreover, it was 4 micrometers, when the fiber which constitutes this nonwoven fabric was observed under the microscope and the diameter of average fiber was measured. The limiting viscosity [eta] of the resin which forms fiber was 0.37 dl/g.

[0148] It is the nonwoven fabric obtained above while impressing -18kV direct current voltage to the electrode of composition of that the needlelike electrode was arranged by two trains at intervals of 12mm in the length direction 20 m/min It was made to pass continuously at speed and the nonwoven fabric was electret-ized. the place which measured the amount of average surface charges of the obtained electret (nonwoven fabric) -- 1.2×10^{-9} C/cm² it was . In addition, this amount of average surface charges uses the same surface-density-of-charge measuring device as an example 1, and is 2 an area of 1cm. The electrode probe was contacted to the nonwoven face side, and was measured.

[0149] Five 30x30cm samples were started from this electret (nonwoven fabric), it considered as the filter, and the collection efficiency was measured according to the following method. moreover, this filter -- the constant temperature of the temperature of 80 degrees C, and 90% of humidity -- after putting into a constant humidity layer and carrying out [24-hour] conditioning in the interior of a room of ejection, the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity for 1 hour, the collection efficiency was measured similarly The measurement result displayed each time with the measured value of five pieces. A result is shown in Table 2.

[0150] [Measurement of a collection efficiency] The collection efficiency was measured using the equipment in which an outline is shown to drawing 1 . First, while supplying the NaCl particle (particle size : 0.3 micrometers) from the aerosol generating machine (Japanese science industrial company make) 1, the pure air which let the air filter 2 pass was supplied to the chamber 3. After the NaCl particle concentration in a chamber 3 turned into fixed concentration (two to 6×10^6 pieces), the blower 4 was operated, and the gas in a chamber 3 was attracted while the flow control bulb 6 adjusted the flow rate through the distribution channel 5. When the velocity of circulation measured by the current meter 7 turned into constant speed (0.5 m/sec), the NaCl particle concentration C_{in} and C_{out} in the upstream and downstream of the electret filter 8 which were arranged in the distribution channel 5 and which are the measuring object were measured, respectively with the particle counters (the Rion make, KC-01B) 9a and 9b. The collection efficiency was computed based on the following formula. Moreover, the pressure loss (mmAg) at this time was measured by the differential pressure gage 10.

Collection-efficiency = $[1 - (C_{out}/C_{in})] \times 100$ (%)

[0151] (Example 8) In the example 7, except having changed the compounding ratio of (A)/(B) into 95/5, the electret-ized nonwoven fabric was manufactured like the example 7, and the filter was created further. 0.40 dl/g and the diameter of average fiber of the limiting viscosity [eta] of the resin with which, as for the bulk density of the obtained filter, 0.091 g/cm³ and average surface density of charge form 1.4×10^{-9} C /of 2 and fiber cm were 4 micrometers. The collection efficiency of this filter was measured like the example 7. A result is shown in Table 2.

[0152] (Example 4 of comparison) In the example 7, not using the denaturation high molecular compound (B), the electret-ized nonwoven fabric was manufactured like the example 1, and the filter was further created except having used only ETCD-B as a resin of (A). 0.40 dl/g and the diameter of average fiber of the limiting viscosity [eta] of the resin with which, as for the bulk density of the obtained filter, 0.086 g/cm³ and average surface density of charge form 0.9×10^{-9} C /of 2 and fiber cm were 4 micrometers. The collection efficiency of this filter was measured like the example 7. A result is shown in Table 2.

[0153] (Example 5 of comparison) It sets in the example 7 and they are MFR800g / [polypropylene [specific gravity 0.91 (D792) and] 10 minutes (except having used the resin constituent which becomes ASTM D1238 and 230 degrees C] 97 % of the weight from 3 % of the weight (2.7 % of the weight of rates of a maleic-anhydride graft) of maleic-anhydride graft denaturation polypropylene, the electret-ized nonwoven fabric was manufactured like the example 1, and the filter was created further.). 0.58 dl/g and the diameter of average fiber of the limiting viscosity [eta] of the resin with which, as for the bulk density of the obtained filter, 0.085 g/cm³ and average surface density of charge form 1.2x10⁻⁹ C /of 2 and fiber cm were 4 micrometers. The collection efficiency of this filter was measured like the example 7. A result is shown in Table 2.

[0154] (Example 6 of comparison) In the example 7, except that it replaced with the resin constituent and polypropylene [specific gravity 0.91 (D792) and MFR used only 800g / 10 minute (ASTM D 1238, 230 degrees C)], the electret-ized nonwoven fabric was manufactured like the example 1, and the filter was created further. 0.60 dl/g and the diameter of average fiber of the limiting viscosity [eta] of the resin with which, as for the bulk density of the obtained filter, 0.086 g/cm³ and average surface density of charge form 0.9x10⁻⁹ C /of 2 and fiber cm were 4 micrometers. The collection efficiency of this filter was measured like the example 7. A result is shown in Table 2.

[0155]

[Table 2]

表 2

		重量比	捕集効率		
			初 期	80℃, 90%RH, 24hr後	100℃, 24hr後
実施例 7	(A) ETCD-B/ (B) 無水マレイン酸変性ETCD-B	97/3	67.5	65.2	58.9
実施例 8	(A) ETCD-B/ (B) 無水マレイン酸変性ETCD-B	95/5	68.8	67.2	61.2
比較例 4	(A) ETCD-Bのみ		64.2	58.2	42.0
比較例 5	PP/無水マレイン酸変性PP	97/3	60.2	60.2	44.2
比較例 6	PPのみ		45.4	22.5	20.5

ETCD-B : エチレンとテトラシクロドデセンとのランダム共重合体
PP : ポリプロピレン

[0156]

[Effect of the Invention] Various performances, such as the electret of this invention having the high density of electric charge also under ordinary temperature or an elevated temperature, and excelling in the maintenance nature of the surface density of charge, are good electrets.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41260

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/18	L C Z			
B 0 1 D 39/14		E		
D 0 1 F 6/30				
D 0 4 H 3/00		D		
			D 0 6 M 10/ 00	L
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-306446

(22)出願日 平成6年(1994)12月9日

(31)優先権主張番号 特願平6-110875

(32)優先日 平6(1994)5月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 草 野 和 也

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 松 浦 智

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 吉 柴 常 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 エレクトレット

(57)【要約】

【目的】 常温ないし高温下でも高い電荷密度を有し、かつその表面電荷密度の保持性に優れたエレクトレットの提供。

【構成】 環状オレフィン系樹脂 (A) と、高分子化合物に不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性単量体をグラフト共重合してなる変性高分子化合物 (B) とを含む樹脂組成物からなるエレクトレット。

【特許請求の範囲】

【請求項1】環状オレフィン系樹脂(A)と、高分子化合物に不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性単量体をグラフト共重合してなる変性高分子化合物(B)とを含む樹脂組成物からなるエレクトレット。

【請求項2】変性高分子化合物(B)において、変性単量体のグラフト量が0.05~15重量%である請求項1に記載のエレクトレット。

【請求項3】樹脂組成物が、環状オレフィン系樹脂(A)100重量部に対して、変性高分子化合物(B)0.5~40重量部を含むものである請求項1または2に記載のエレクトレット。

【請求項4】樹脂組成物が、環状オレフィン系樹脂(A)100重量部に対して、変性高分子化合物(B)2~15重量部を含むものである請求項1または2に記載のエレクトレット。

【請求項5】変性高分子化合物(B)が、変性 α -オレフィン(共)重合体または変性環状オレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のエレクトレット。

【請求項6】エレクトレットが、フィルム状のものであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のエレクトレット。

【請求項7】エレクトレットが、前記樹脂組成物の単繊維から形成された不織布からなることを特徴とする請求項1~5のいずれかの請求項に記載のエレクトレット。

【請求項8】エレクトレットが、単繊維の平均繊維径0.5~100 μ m、かつ目付量5~100g/m²、嵩密度0.05~0.40g/cm³である不織布からなり、平均表面電荷密度0.1 $\times 10^{-9}$ クーロン/cm²以上であることを特徴とする請求項7に記載のエレクトレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエレクトレットに関し、特に、高い表面電荷密度を有し、高温における表面電荷密度の保持性に優れる等、各種性能が良好なエレクトレットに関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトレットは、マイクロホン、ピックアップ、スピーカー等の音響機器の材料；電子複写や印刷の用途；医療用材料などの各種用途に利用が広がってきている。また、エレクトレットは、その使用態様に応じて、フィルム、シート、繊維、不織布等の様々な形態で用いられている。特に、エレクトレットを成形加工してなるエレクトレットフィルターは、エアーフィルター等の用途に広く使用されている。

【0003】このエレクトレットフィルターが自動車のエアフィルター等に使用される場合は、高温下での電荷保持性が要求される。

【0004】このエレクトレットとして、従来、ポリプロピレン等の無極性高分子化合物、ポリカーボネート等の極性高分子化合物、さらに無水マレイン酸等の極性基含有化合物によりグラフト変性された変性無極性高分子化合物を配合してなる樹脂組成物からなるものが提案されている(特公昭59-23098号公報、特開昭60-225416号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来の樹脂組成物からなるエレクトレットは、常温ないし高温下での表面電荷の保持性の面で改良の余地があった。

【0006】そこで、本発明の目的は、常温ないし高温下でも高い電荷密度を有し、かつその表面電荷密度の保持性に優れたエレクトレットを提供することにある。

【0007】

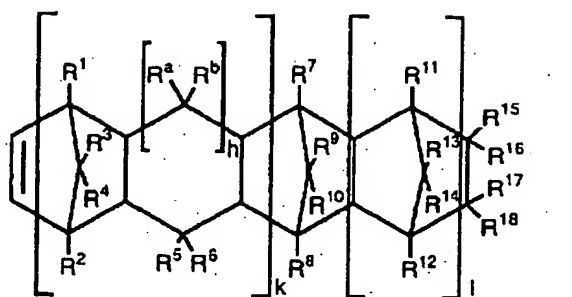
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、環状オレフィン系樹脂(A)と、高分子化合物に不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性単量体をグラフト共重合してなる変性高分子化合物(B)とを含む樹脂組成物からなるエレクトレットを提供するものである。

【0008】以下、本発明のエレクトレットについて詳細に説明する。

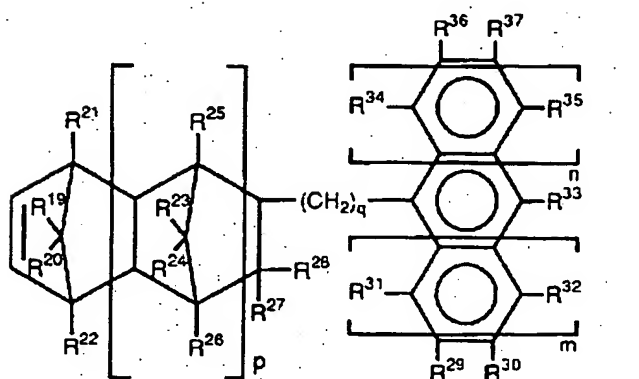
【0009】本発明のエレクトレットの原料として用いられる樹脂組成物の構成成分である環状オレフィン系樹脂は、下記式(I)、(II)

【0010】

【化1】



... [I]



... [II]

【0011】で表される環状オレフィン (a) および/または (b) を主成分とするものである。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (A) は、環状オレフィン (a) および (b) を、1種単独からなるものでもよいし、2種以上の組み合わせを含むものでもよい。

【0012】環状オレフィン (a) を表す前記式 (I) において、kは0または1であり、lは0または正の整数であり、hは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ 、ならびに R^a および R^b は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は相互に結合して環状の基を形成していてもよい。

【0013】ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。また、炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基等が挙げられる。炭素原子数1~20のアルキル基の*

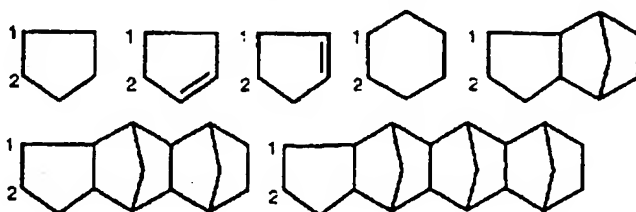
*具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素原子数3~15のシクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0014】また、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は相互に結合して環状の基を形成していてもよく、例えば、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{15} と R^{17} 、 R^{16} と R^{18} 、 R^{15} と R^{18} 、あるいは R^{16} と R^{17} とは、それぞれ相互に結合して (互いに共同して)、単環状または多環状の基を形成していてもよい。また、形成される単環状または多環状の基は、二重結合を有していてもよい。

【0015】 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は相互に結合して形成する単環状または多環状の基の具体例としては、下記式：

【0016】

【化2】



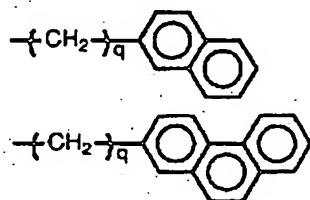
【0017】で表される基を挙げることができる。この単環状または多環状の基において、1および2の番号を付した炭素原子は、式 (I) において、 $R^{15} \sim R^{18}$ で表される基が結合している脂環式炭化水素構造の炭素原子

【0018】また、 R^{15} と R^{16} 、および R^{17} と R^{18} は、それぞれ相互に結合してアルキリデン基を形成していてもよい。このアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等の炭素

5

【0019】また、環状オレフィン (b) を表す前記式 (I I) において、pは0または正の整数であり、好ましくは0~3である。また、mおよびnは、0、1または2である。さらに、qは0または正の整数であり、好ましくは0または1である。

【0020】 $R^{19} \sim R^{37}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基である。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。また、炭化水素基としては、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数5~15のシクロアルキル基、炭素原子数6~12の芳香族炭化水素基等を挙げることができる。炭素原子数1~10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、n-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、2-エチルヘキシル基等を挙げることができ、炭素原子数5~15のシクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基、メチル*



【0024】前記式 (I) または (I I) で表わされる環状オレフィン (a) または (b) の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,17}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1

6

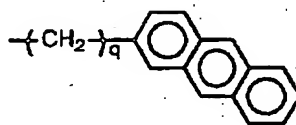
*シクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等を挙げることができる。また、炭素原子数6~12の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等を挙げることができる。

【0021】また、 R^{27} が結合している炭素原子と R^{31} が結合している炭素原子、または、 R^{28} が結合している炭素原子と R^{29} が結合している炭素原子とは、炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい。

【0022】さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{33} と R^{30} 、または R^{33} と R^{37} とは、互いに結合して単環状または多環状の芳香族環を形成していてもよい。特に、 $n=m=0$ のとき、 R^{33} と R^{30} が互いに結合して下記の式で表される基を形成していると、好ましい。下記式において、qは式 (I I) におけるのと同じである。

【0023】

【化3】



1^{3,15}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,16}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] -5-ヘキサコセン誘導体、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物等の誘導体などを挙げることができる。

【0025】さらに、前記式 (I) または (I I) で表される環状オレフィンの具体的な化合物として、以下に示す化合物を挙げることができる。

【0026】

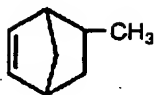
【化4】

7

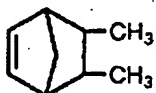
8



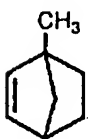
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



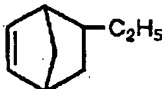
6-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



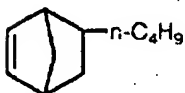
5,6-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



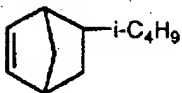
1-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



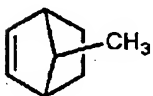
6-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



6-n-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



6-イソブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



7-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

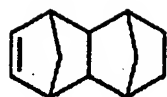
などのビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

【0027】

【化5】

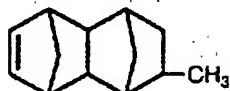
9

10



テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

* [0028]
[化6]

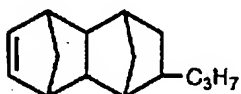


8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

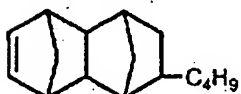


8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

10

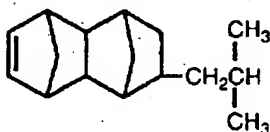


8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



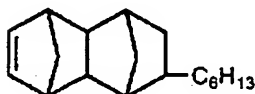
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

20

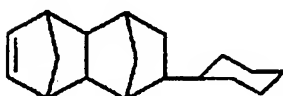


8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

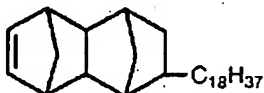
*



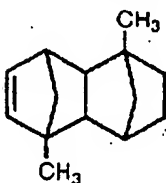
8-ヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



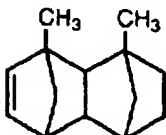
8-シクロヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



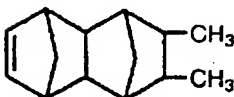
8-ステアリルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



2,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



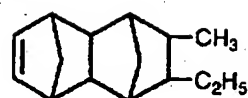
8,9-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

(7)

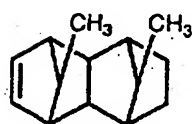
特開平8-41260

11

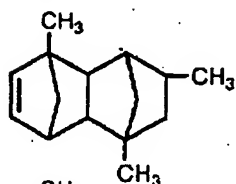
12



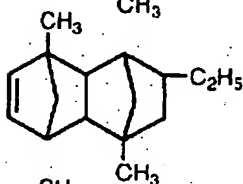
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



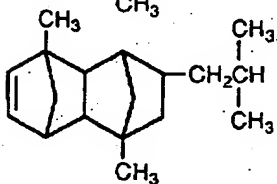
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



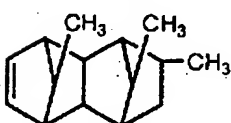
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



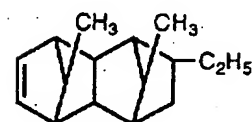
9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



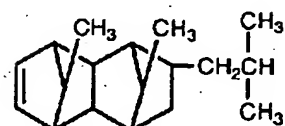
9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

[0030]

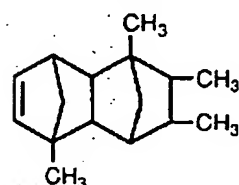
* * [化8]



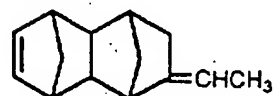
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



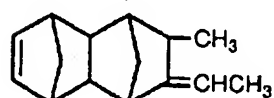
9-イソブチル-11,12-ジメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



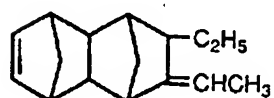
5,8,9,10-テトラメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

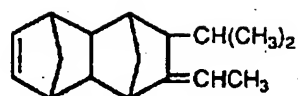


8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

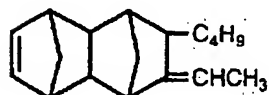
(8)

14

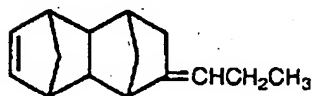
13



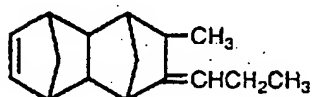
8-エチリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



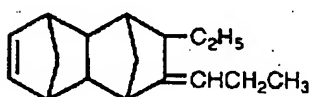
8-エチリデン-9-ブチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



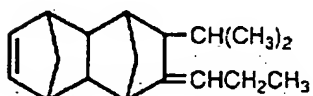
8-n-プロピリデン-9-エチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-メチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



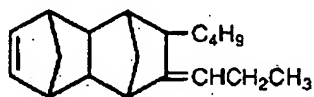
8-n-プロピリデン-9-エチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



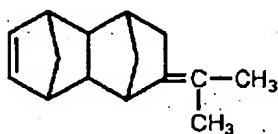
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0032】

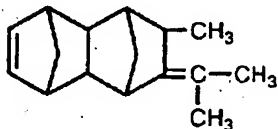
* * 【化10】



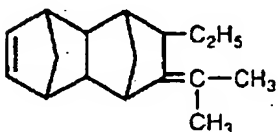
8-n-プロピリデン-9-ブチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



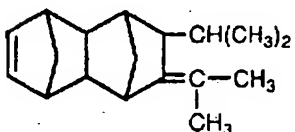
8-イソプロピリデン
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



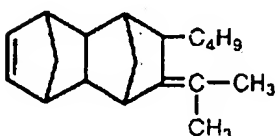
8-イソプロピリデン-9-
メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-
エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-
イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



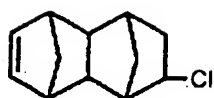
8-イソプロピリデン-9-ブチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0033】

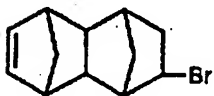
【化11】

15

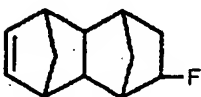
16



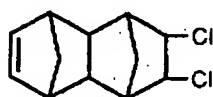
8-クロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

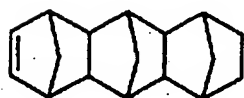


8,9-ジクロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

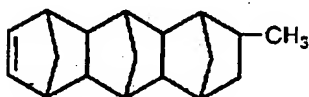
などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；

【0034】

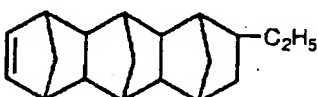
* * 【化12】



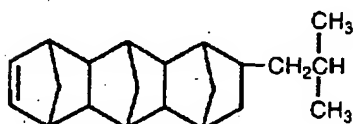
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-
-4-ヘプタデセン



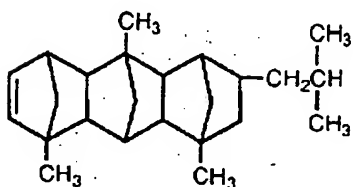
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-
-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-
-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-
-4-ヘプタデセン

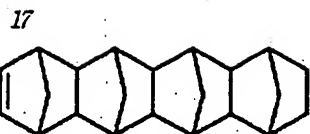


1,6,10-トリメチル-12-
イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-
-4-ヘプタデセン

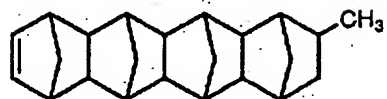
などのヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

【0035】

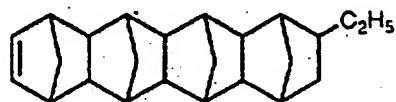
【化13】



オクタシクロ
[8.8.0.12⁹.14.7.111.18.113.16.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

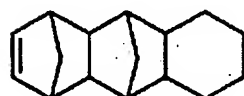


15-メチルオクタシクロ
[8.8.0.12⁹.14.7.111.18.113.16.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

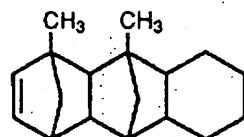


15-エチルオクタシクロ
[8.8.0.12⁹.14.7.111.18.113.16.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

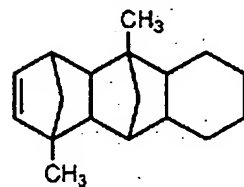
などのオクタシクロ[8.8.0.12⁹.14.7.111.18.113.16.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン



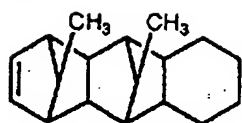
1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン



1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

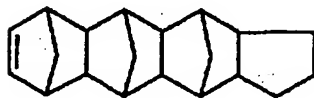
19

20

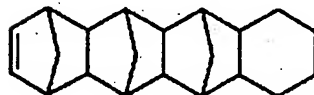


15,16-ジメチルペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体；

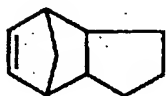


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,15}]-5-エイコセン

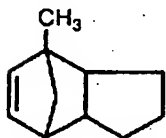


ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



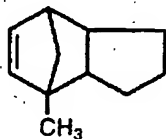
トリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



2-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

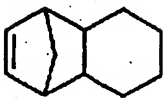
【0037】

* * 【化15】

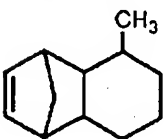


5-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

などのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

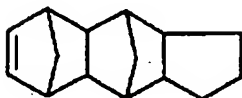


トリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

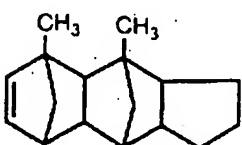


10-メチルトリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

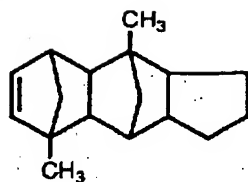
などのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；



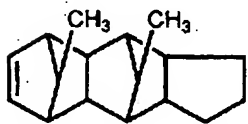
ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン

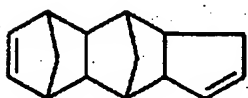


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン



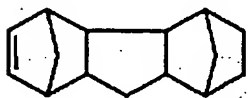
14,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体；

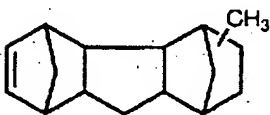


ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,10-ペンタデカジエン

などのジエン化合物；



ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン

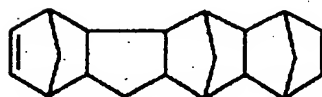


メチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン

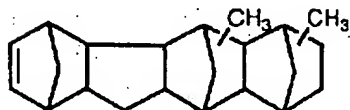
などのペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン
誘導体；

[0039]

【化17】

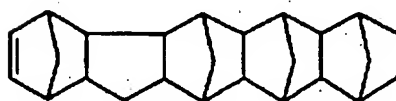


ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]
-4-エイコセン

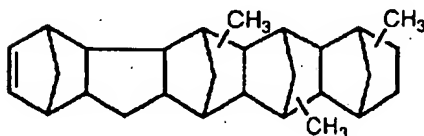


ジメチル置換ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]
-4-エイコセン

などのヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-
エイコセン誘導体；



ノナシクロ
[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.
0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]
-5-ペンタコセン

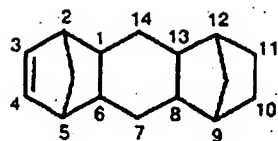


トリメチル置換ノナシクロ
[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.
0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]
-5-ペンタコセン

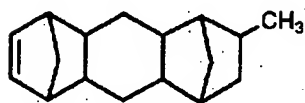
などのノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-
5-ペンタコセン誘導体；

【0040】

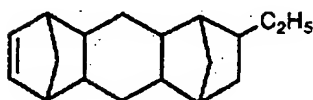
* * 【化18】



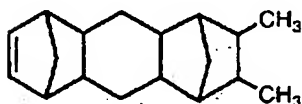
ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]
-3-ヘキサデセン



11-メチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]
-3-ヘキサデセン

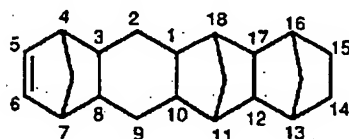


11-エチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]
-3-ヘキサデセン

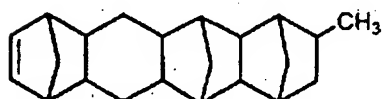


10,11-ジメチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{6,13}]-3-ヘキサデセン誘導体；



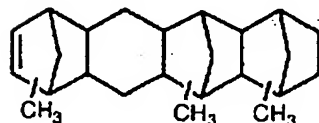
ペンタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン



15-メチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

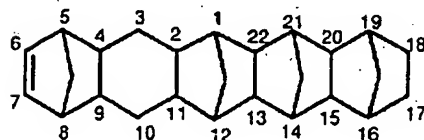
【0041】

※ ※ 【化19】



トリメチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン誘導体；



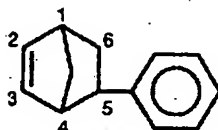
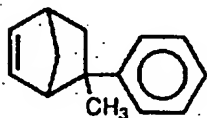
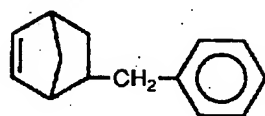
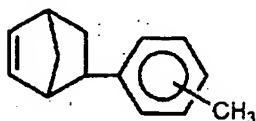
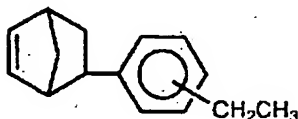
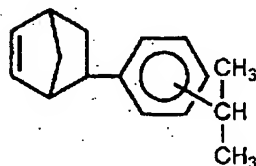
ノナシクロ
[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]
-6-ヘキサコセン

などのノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]
-6-ヘキサコセン誘導体；

【0042】

【化20】

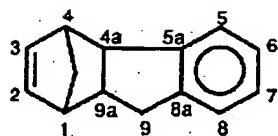
そしてさらには、

5-フェニル-ビスクロ[2.2.1]
ヘプト-2-エン5-メチル-5-フェニル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-ベンジル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-トリル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(エチルフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(イソプロピルフェニル)-
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

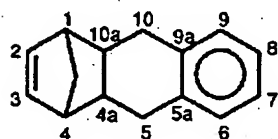
【0043】

【化21】

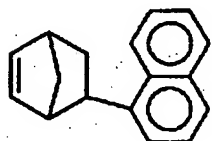
27



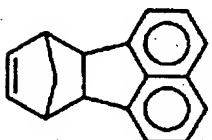
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



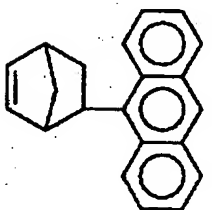
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン



5-(α-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



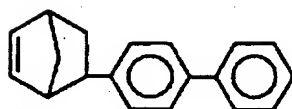
シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物



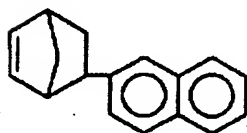
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0044】

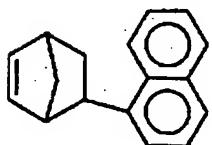
* * 【化22】



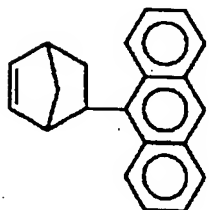
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(α-ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

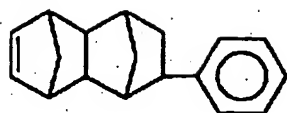


5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0045】

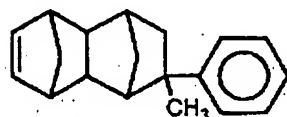
【化23】

29

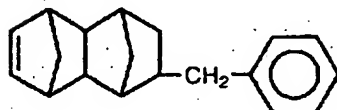


8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

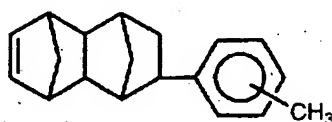
30



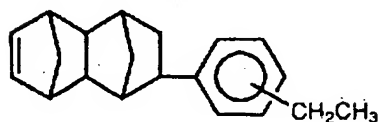
8-メチル-8-フェニル-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



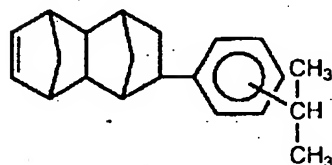
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(エチルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



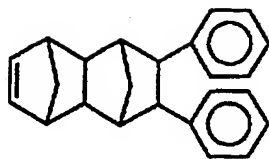
8-(イソプロピルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0046】

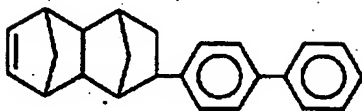
【化24】

31

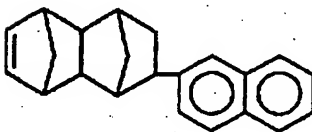
32



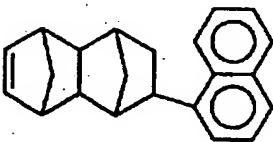
8,9-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.12⁵.17.10]
-3-ドデセン



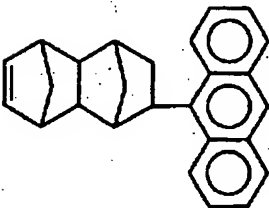
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.12⁵.17.10]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.12⁵.17.10]
-3-ドデセン



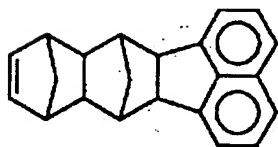
8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.12⁵.17.10]
-3-ドデセン



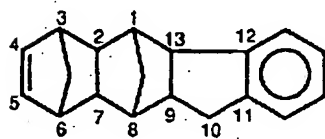
8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.12⁵.
17.10]-3-ドデセン

【0047】

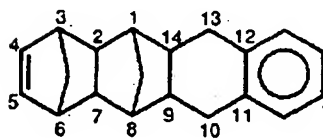
* * 【化25】



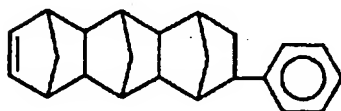
(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物)に
シクロペンタジエンをさらに
付加した化合物



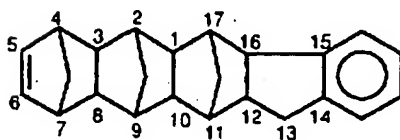
11,12-ベンゾ・ペンタシクロ
[6.5.1.13⁶.02.7.09.13]
-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾ・ヘキサシクロ
[6.5.1.13⁶.02.7.09.14]
-4-ヘキサデセン

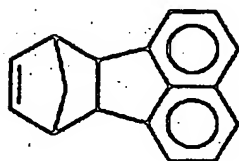
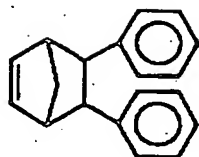


11-フェニル・ヘキサシクロ
[6.6.1.13⁶.11.10.13.02.7.09.14]
-4-ヘプタデセン



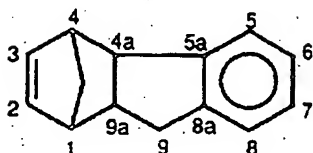
14,15-ベンゾ・ヘプタシクロ
[8.7.0.12⁹.14.7.11.17.03.8.012.16]
-5-エイコセン

33

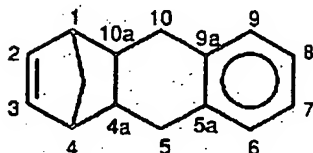


5,6-ジフェニル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0049】また、式 (I) または (I I) で表される環状オレフィン (a) または (b) として、上記の化合物の他に、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロム-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-n-ブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-

5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等のオクタヒドロナフタレン類を例示することができる。

【0050】前記式 (I) または式 (I I) で表わされる環状オレフィン (a) または (b) は、シクロペンタジエン類と、対応するオレフィン類または環状オレフィン類とをディールス・アルダー反応により縮合させることにより容易に製造することができる。

【0051】本発明において、環状オレフィン系樹脂 (A) は、前記式 (I) で表される環状オレフィン (a) および/または式 (I I) で表される環状オレフィン (b) を主成分とするものであり、例えば、前記式 (I) で表される環状オレフィン (a) および/または式 (I I) で表される環状オレフィン (b) と、エチレンとの付加重合により得られるランダム共重合体 (環状オレフィンランダム共重合体)、前記式 (I) で表される環状オレフィン (a) の単独の開環重合体または式 (I I) で表される環状オレフィン (b) の単独の開環重合体、式 (I) で表される環状オレフィン (a) と式 (I I) で表される環状オレフィン (b) の開環共重合体 (環状オレフィン開環 (共) 重合体)、またはこれらの水素添加物である。

【0052】また、環状オレフィン系樹脂 (A) は、エチレン以外にも、本発明のエレクトレットの特性を損なわない範囲内で他のオレフィン化合物を、共重合単位として含んでいてもよい。この他のオレフィン化合物としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセ

ン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数3~20の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等の脂環式炭化水素；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の非共役ジエン類；ノルボルネン-2, 5-メチルノルボルネン-2, 5-エチルノルボルネン-2, 5-イソプロピルノルボルネン-2, 5-n-ブチルノルボルネン-2, 5-i-ブチルノルボルネン-2, 5, 6-ジメチルノルボルネン-2, 5-クロロノルボルネン-2, 2-フルオロノルボルネン-2, 5, 6-ジクロロノルボルネン-2等のノルボルネン類などを挙げることができる。これらの他のオレフィン化合物は、1種単独でも2種以上の組合せが、環状オレフィン系樹脂(A)中に含まれていてもよい。これらの中でも、炭素原子数3~15の α -オレフィンが好ましく、特に炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましい。

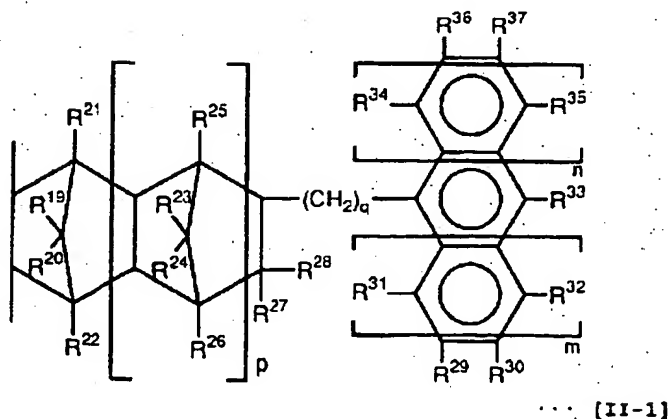
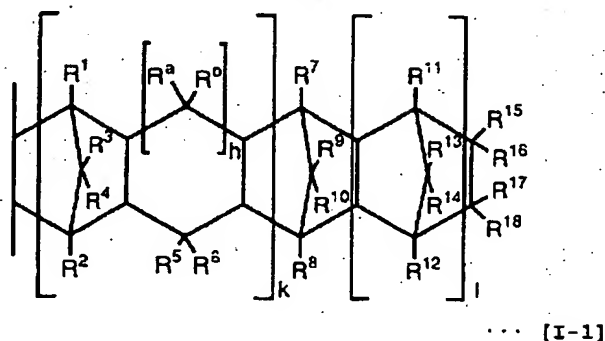
*【0053】式(I)および(II)で表される環状オレフィン以外の環状オレフィンとして二重結合を分子内に二個以上有する化合物を用いた場合、耐熱性等を向上させる目的で水素添加して用いることができる。

【0054】環状オレフィン系樹脂(A)の具体例である前記環状オレフィンランダム共重合体は、通常、前記式(I)で表される環状オレフィン(a)および/または前記式(II)で表される環状オレフィン(b)、エチレン、ならびに必要に応じて使用される他のオレフィン化合物を、反応溶媒に対して可溶性のバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、反応溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0055】得られる環状オレフィンランダム共重合体中において、式(I)または式(II)で表される環状オレフィン(a)または(b)は、それぞれ、下記式(I-1)または(II-1)で表される繰り返し構造単位を形成していると考えられる。

【0056】

【化27】



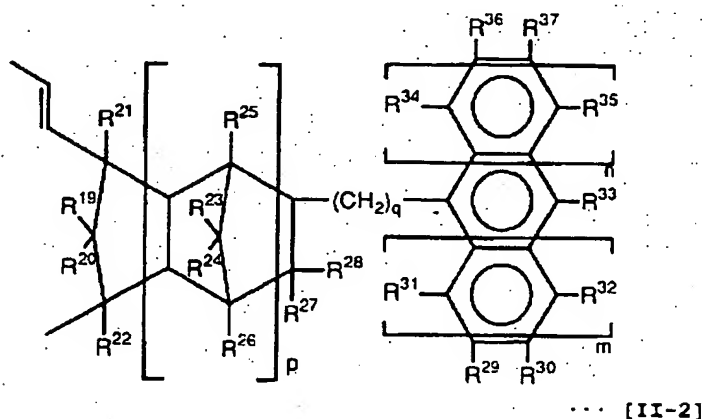
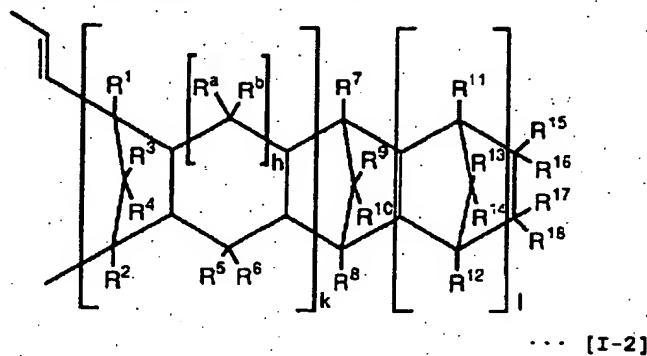
【0057】上記式(I-1)において、k, l, h, R¹ ~ R¹⁸, R^a, R^bは、前記式(I)について定義したとおりである。また、上記式(II-1)において、p, q, m, n, R¹⁹ ~ R³⁷は、前記式(II)について定義したとおりである。

【0058】前記式(I)で表される環状オレフィン

環状オレフィン(b)の単独の開環重合体、もしくは式(I)で表される環状オレフィン(a)と式(II)で表される環状オレフィン(b)の開環共重合体(以下、「環状オレフィン開環(共)重合体」という)は、前記式(I)で表される環状オレフィン(a)および/または前記式(II)で表される環状オレフィン(b)、な

物を、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウム、白金等の金属のハロゲン化物、これらの金属の硝酸塩、またはこれらの金属のアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒；チタン、パラジウム、ジルコニウム、モリブデン等の金属のハロゲン化物、またはこれらの金属のアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウムとからなる触媒などの存在下に（共）重合させることにより製造することができる。

*



【0061】上記式（I-2）において、k、l、h、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a 、 R^b は、前記式（I）について定義したとおりである。また、式（II-2）において、p、q、m、n、 $R^{19} \sim R^{37}$ は、前記式（II）について定義したとおりである。

【0062】また、環状オレフィン開環（共）重合体の水素添加物は、上記のようにして得られた環状オレフィン開環（共）重合体を、水素添加触媒の存在下に水素で還元することにより製造することができる。

*【0059】環状オレフィン開環（共）重合体中において、式（I）で表される環状オレフィン（a）および式（II）で表される環状オレフィン（b）は、それぞれ次式（I-2）または（II-2）で表わされる繰り返し構造単位を形成していると考えられる。

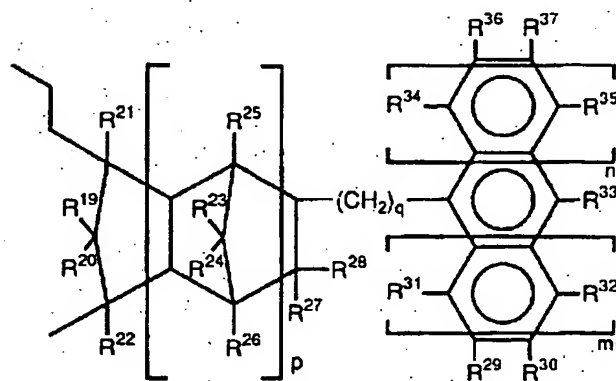
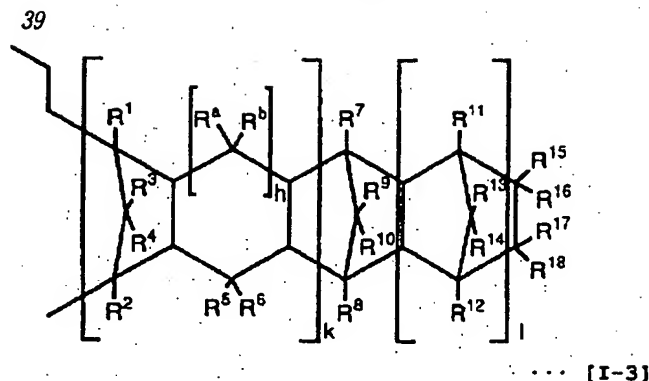
【0060】

【化28】

【0063】この環状オレフィン開環（共）重合体の水素添加物中において、式（I）で表される環状オレフィン（a）および式（II）で表される環状オレフィン（b）は、それぞれ次式（I-3）または（II-3）で表わされる繰り返し構造単位を形成していると考えられる。

【0064】

【化29】



【0065】前記式(I-3)において、k、l、h、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 R^a 、 R^b は、前記式(I)について定義したとおりである。また、式(II-3)において、p、q、m、n、 $R^{19} \sim R^{37}$ は、前記式(II)について定義したとおりである。

【0066】前記のようにして製造される環状オレフィン系樹脂(A)は、必要に応じて脱灰工程、濾過工程、析出工程などを経て精製される。例えば、脱灰工程は、反応混合物をアルカリ水溶液と接触させることにより樹脂中に残存する触媒残渣を除去する工程である。また、析出工程は、反応混合物を、樹脂に対する貧溶媒中に投入して反応溶媒中に溶解している樹脂を析出させる工程である。

【0067】また、本発明で用いる環状オレフィン系樹脂(A)は、上記の外、本出願人が先に提案した各種の方法(特開昭60-168708号公報、同61-120816号公報、同61-115912号公報、同61-115916号公報、同61-271308号公報、同61-272216号公報、同62-252406号公報および同62-252407号公報等参照)に従い、適宜条件を選択することにより、製造することもできる。

【0068】この環状オレフィン系樹脂(A)は、ヨウ素価が、通常、5(g/樹脂100g)以下、その多くは1(g/樹脂100g)以下のものである。

【0069】また、環状オレフィンランダム共重合体、環状オレフィン開環(共)重合体、および環状オレフィ

デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.01~2.0dl/gのものであり、特に0.05~1.0dl/g、さらには0.08~8dl/gであるものが好ましい。

【0070】さらに、環状オレフィン系樹脂(A)は、一般に非晶性または低結晶性のものであり、好ましくは非晶性のものである。従って、この環状オレフィン系樹脂(A)は、良好な透明性を有しているものである。また、この環状オレフィン系樹脂(A)は、X線回折によって測定される結晶化度が、通常、5%以下、その多くは0%であるものであり、示差走査型熱量計(DSC)で融点を測定しても融点が観察されないものである。

【0071】この環状オレフィン系樹脂(A)は、ガラス転移温度(T_g)および軟化温度(TMA)が高いものである。ガラス転移温度(T_g)は、通常、230℃以下、好ましくは50~230℃、特に100~200℃の範囲内である。特に、軟化温度が70~180℃である環状オレフィン系樹脂(A)が好ましい。

【0072】また、この環状オレフィン系樹脂(A)の熱分解温度は、通常、350~420℃、特に370~400℃の範囲内である。

【0073】この環状オレフィン系樹脂(A)の機械的性質は、引張り弾性率が、通常、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ kg/cm²であり、引張り強度は、通常、300~1500kg/cm²である。

【0074】また、この環状オレフィン系樹脂(A)の密度は、通常、0.86~1.10g/cm³、好まし

【0075】本発明のエレクトレットを構成する樹脂組成物の(B)成分である変性高分子化合物(B)は、高分子化合物に不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性単量体をグラフト共重合させて変性してなるものである。

【0076】変性高分子化合物(B)の主成分である高分子化合物は、通常は無極性高分子化合物でよく、特に制限されない。この高分子化合物として、例えば、上記の環状オレフィン系樹脂(A)、 α -オレフィンの単重合体、2種以上の α -オレフィンからなる共重合体、またはこれらの単重合体および共重合体から選ばれる少なくとも2種以上からなる混合物が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、イソペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。この高分子化合物の具体例として、プロピレン、エチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・1-デセン共重合体等が挙げられる。

【0077】変性単量体である不飽和カルボン酸およびその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ

【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸(ナジック酸)、メチル-エンドシス-ビシクロ【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸(メチルナジック酸)等の不飽和ジカルボン酸、およびこれらの不飽和ジカルボン酸の誘導体として、これらの不飽和ジカルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどが挙げられる。この不飽和ジカルボン酸の誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。

これらの不飽和カルボン酸およびその誘導体は、1種単独でも2種以上を組合せても用いられる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好ましく、特に、マレイン酸、ナジック酸およびこれらの酸無水物が好ましい。

【0078】変性高分子化合物(B)の製造は、特に制限されず、常法にしたがって行うことができる。例えば、高分子化合物を溶解させ、変性単量体を添加してグラフト共重合させる方法、あるいは高分子化合物を溶媒に溶解させ、変性単量体を添加して共重合させる方法等

においても、ラジカル重合開始剤の存在下に共重合反応を行うと、グラフト共重合を効率よく行うことができるため、好ましい。用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物等が挙げられる。また、電離放射線、紫外線等の照射によってラジカル発生を促してもよい。

【0079】変性高分子化合物(B)において、これらの不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の変性単量体の含有量、すなわち、変性高分子化合物のグラフト量は、通常、0.05~15重量%であり、好ましくは0.1~5重量%である。

【0080】また、樹脂組成物中の環状オレフィン系樹脂(A)および変性高分子化合物(B)の含有割合は、環状オレフィン系樹脂(A)100重量部に対して、変性高分子化合物(B)0.5~40重量部、好ましくは2~15重量部の割合である。

【0081】さらに、本発明のエレクトレットを形成する樹脂組成物は、前記環状オレフィン系樹脂(A)および変性高分子化合物(B)以外に、他の樹脂を含有していてもよい。樹脂組成物が他の樹脂を含有する場合、他の樹脂が、環状オレフィン系樹脂(A)中に微細に分散して、いわゆるポリマーアロイを形成していると、好ましい。

【0082】用いられる他の樹脂としては、下記(1)~(17)に例示のものが挙げられる。

【0083】(1)1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体

具体例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリスチレン等のポリオレフィン等を挙げることができる。これらのポリオレフィンは、架橋構造を有していてもよい。

【0084】(2)ハロゲン含有ビニル重合体

具体例として、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、塩素化ゴム等を挙げることができる。

【0085】(3) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体

具体例として、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、または前記の重合体を構成するモノマーとの共重合体(例；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体)等を挙げることができる。

【0086】(4)不飽和アルコール、アミン、そのアシル誘導体またはアセタールから誘導される重合体

具体例として、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニ

リマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、または前記重合体を構成するモノマーとの共重合体（例：エチレン、酢酸ビニル共重合体）等を挙げることができる。

【0087】（5）エポキシドから誘導される重合体
具体例として、ポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導される重合体等を挙げることができる。

【0088】（6）ポリアセタール
具体例として、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレン等を挙げることができる。

【0089】（7）ポリフェニレンオキシド。

（8）ポリカーボネート。

（9）ポリスルホン。

【0090】（10）ポリウレタンおよび尿素樹脂。

（11）ジアミンとジカルボン酸、アミノカルボン酸、または相応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド

具体例として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等を挙げることができる。

【0091】（12）ジカルボン酸、ジアルコール、オキシカルボン酸、または相応するラクトンから誘導されるポリエステル

具体例として、ポリエステルテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサントテレフタレート等を挙げることができる。

【0092】（13）アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導される架橋構造を有する重合体
具体例として、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂等を挙げることができる。

【0093】（14）アルキッド樹脂

具体例として、グリセリン・フタル酸樹脂等を挙げることができる。

（15）飽和または不飽和ジカルボン酸と、多価アルコールとの共重合体であるコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂、ならびにハロゲン含有改質樹脂。

【0094】（16）天然重合体

具体例として、セルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体（例：酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテル）等を挙げることができる。

【0095】（17）軟質重合体

具体的には、以下に述べる（i）～（v）の群から選ばれるゴム状成分を挙げることができる。

【0096】（i）環状オレフィン成分を含む軟質重合体

前記環状オレフィン系樹脂（A）の製造の際に使用したのと同種の環状オレフィン（a）または（b）（式（I）または（II））とを共重合させることにより得られる軟質重合体である。この軟質重合体（i）には、環状オレフィンおよびエチレンを必須成分とする他に、 α -オレフィンを特性の損なわれない範囲で使用する事ができる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。これらの中では、炭素原子数3～20の α -オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状オレフィン、環状ジエンも好ましい。

【0097】環状オレフィン成分を含む軟質重合体（i）において、エチレン含有量は、通常、40～98モル%、好ましくは50～90モル%の範囲である。また、 α -オレフィンの含有量は、通常、2～50モル%の範囲であり、環状オレフィンの含有量は、通常、2～20モル%であり、好ましくは2～15モル%の量である。

【0098】この軟質重合体（i）は、前記環状オレフィン系樹脂（A）と相違して、ガラス転移温度（ T_g ）が0℃以下、好ましくは-10℃以下のものであり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常、0.01～1.0dl/g、好ましくは0.8～7dl/gのものである。また、この軟質重合体（i）は、X線回折法により測定した結晶化度が、通常、0～10%、好ましくは0～7%、特に好ましくは0～5%の範囲のものである。

【0099】軟質重合体（i）は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252406号公報などで提案されている方法に従い、適宜に条件を選択して製造することができる。

【0100】なお、樹脂組成物が、環状オレフィン系樹脂（A）と、これらゴム状成分とのポリマーアロイを含む場合においては、有機過酸化物の存在下に架橋反応を行なってもよく、このような架橋性ポリマーアロイを含む樹脂組成物は、剛性および耐衝撃性に優れたエレクトレットを形成することができる。

【0101】（ii） α -オレフィン系共重合体
軟質重合体として用いられる α -オレフィン系共重合体（ii）は、少なくとも2種の α -オレフィンからなり、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。具体例と

ン・ α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

【0102】エチレン・ α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常炭素数3~20のものが用いられ、具体例として、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィンおよびこれらの混合物を挙げることができる。これらの中でも、特に炭素数3~10の α -オレフィンが好ましい。

【0103】エチレン・ α -オレフィン共重合体中のエチレン/ α -オレフィンのモル比は、通常、40/60~95/5である。また、 α -オレフィンがプロピレンである場合には、40/60~90/10であることが好ましく、 α -オレフィンが炭素数4以上である場合には、50/50~95/5であることが好ましい。

【0104】プロピレン・ α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常炭素数4~20のものが用いられ、具体例として、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィンおよびこれらの混合物を挙げることができる。これらの中でも、特に炭素数4~10の α -オレフィンが好ましい。

【0105】このプロピレン・ α -オレフィン共重合体におけるプロピレン/ α -オレフィンのモル比は、通常、50/50~95/5である。

【0106】(i i i) α -オレフィン・ジエン系共重合体

軟質重合体として使用される α -オレフィン・ジエン系共重合体(i i i)としては、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0107】これらの共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、例えば、炭素数3~20(プロピレン・ α -オレフィンの場合は4~20)の α -オレフィン、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。これらの中では、炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましい。

【0108】また、これらの共重合体ゴムを構成するジエン成分としては、例えば、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン等の環状非共役ジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5

ン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2, 2-ノルボルナジエンなどを挙げることができる。

【0109】このエチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムにおけるエチレン/ α -オレフィンのモル比は、通常、40/60~90/10である。

【0110】また、これら共重合体ゴム中において、ジエン成分から誘導される繰返し構造単位の含有量は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

【0111】(i v) 芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体

軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素と、共役ジエンとのランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム等が挙げられる。

【0112】これらの共重合体ゴムにおける芳香族ビニル系炭化水素/共役ジエンのモル比は、通常、10/90~70/30である。また、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

【0113】(v) イソプチレンまたはイソプチレン・共役ジエンからなる軟質重合体、もしくは共重合体
このイソプチレン系軟質重合体または共重合体(v)の具体例として、ポリイソプチレンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、イソプチレン・イソプレン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0114】なお、軟質重合体である(ii)~(v)の共重合体の特性は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常、0.01~1.0dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲であり、ガラス転移温度(Tg)は、通常、0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は、通常、0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

【0115】本発明のエレクトレットを形成する樹脂組成物が、環状オレフィン系樹脂(A)および変性高分子化合物(B)以外に他の樹脂を配合して、環状オレフィン系樹脂(A)と他の樹脂によってポリマーアロイを形成する場合、他の樹脂として、前記(17)軟質重合体(i)~(v)を使用するときには、この軟質重合体

て、通常、5～150重量部、好ましくは5～100重量部、特に好ましくは10～80重量部の割合で使用するが、得られるエレクトレットの衝撃強度、剛性、熱変形温度および硬度などの特性のバランスが良好になる。

【0116】また、樹脂組成物は、前記環状オレフィン系樹脂(A)、変性高分子化合物(B)以外に、必要に応じて、配合剤、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、無機あるいは有機の充填剤、染料、顔料等を含んでもよい。

【0117】この樹脂組成物の製造は、環状オレフィン系樹脂(A)および変性高分子化合物(B)、ならびに必要に応じて配合される他の樹脂およびその他の添加剤とを、公知の方法を利用して混合して行うことができる。例えば、各成分を同時に混合して行うことができる。

【0118】本発明のエレクトレットは、この樹脂組成物を原料として用い、各種の形態に成形し、エレクトレット化処理して、種々の形態のものとすることができる。

【0119】エレクトレット化処理は、特に制限されず、公知の種々の方法にしたがって行なうことができる。例えば、前記樹脂組成物を溶融または軟化するまで加熱し、直流高電圧を加えながら冷却してエレクトレット化する方法(熱エレクトレット化法)；樹脂組成物をフィルム状に成形した後、フィルムの表面にコロナ放電やパルス状高電圧を加えたり、フィルムの両面を誘電体で保持し、両面に直流高電圧を加えてエレクトレット化する方法(エレクトロエレクトレット化法)； γ 線や電子線を照射してエレクトレット化する方法(ラジオエレクトレット化法)などが挙げられる。より具体的には、前記樹脂組成物をフィルム状に成形した後、必要に応じて延伸しながら、コロナ放電を加える方法、フィルムを針状電極対で挟み、コロナ放電を行なう方法などが挙げられる。延伸を行なう場合、1軸延伸でも2軸延伸でもよい。

【0120】本発明のエレクトレットは、例えば、コロナ放電によって製造されたものの場合、通常、 $10 \times 10^{-9} \sim 50 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ 程度、好ましくは $20 \times 10^{-9} \sim 40 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ 程度の表面電荷密度を有するものである。

【0121】本発明のエレクトレットは、種々の形態とすることができ、用途、使用態様等に応じて、その形態を適宜、選択することができる。例えば、フィルム、シート、繊維、不織布等の種々の形態とすることができる。

【0122】たとえば前記の樹脂組成物から形成される不織布をエレクトレット化するには、メルトブロー法、スパンボンド法などの公知の合成樹脂不織布の製造方法

り製造される。本発明では、樹脂組成物から微細な繊維径の不連続繊維を形成し、この繊維を多孔質支持体上に集積させることにより不織布(メルトブロー法)を形成して次いで得られた不織布をエレクトレット化することが好ましい。以下にメルトブロー法によりエレクトレット化不織布を製造する例をより具体的に説明する。

【0123】まず樹脂組成物を押出機などに供給して加熱溶融、混練し、多数の細孔を有するメルトブロー用ダイから微細な樹脂流として押出す。押出された樹脂流を、高速の加熱気体流と接触させて冷却、固化させて微細な繊維径の不連続繊維に形成する。樹脂組成物の溶融、混練は、樹脂組成物が熱分解によって低分子量化することがなくかつ溶融成形に適した溶融粘度となるような温度で行うことが望ましく、通常200～400℃特に220～380℃の温度下に行うことが望ましい。

【0124】メルトブロー用ダイのダイ幅は、通常、1000～2000mmでありとしては、その先端リップ部には多数の細孔を有しており、通常、800～3000個の孔が穿設されている。この孔の径は、通常0.5mm程度である。溶融された樹脂流は、このダイから通常10～130kg/hr程度の吐出量で押出されることが望ましい。

【0125】このようにダイから押出された微細な樹脂流は、高速の加熱気体流と接触することにより、分割されるとともに溶融状態でドラフトされ繊維長方向に引き延ばされて繊維径がさらに微細化され、微細な不連続繊維に形成される。樹脂流に加熱気体流を吹付けるには、ダイ先端リップ部の内部に設けられた吹出口から加熱気体流を吹付けながら樹脂流を押出してもよく、ダイから押出された樹脂流にリップ部の外側から加熱気体流を吹付けてもよい。この加熱気体は空気であっても不活性ガスであってもよい。また加熱気体流の温度は、通常200～360℃特に230～330℃であることが望ましい。加熱気体流は、通常100～3500m³/hr特に200～3200m³/hrの流量で吹付けることが望ましい。

【0126】上記の微細な不連続繊維を、次いで多孔質支持体上に集積させることによりウェブ状のメルトブロー不織布に形成する。この多孔質支持体としては、例えばステンレス、ポリエステルなどで形成された網目構造体を用いることができる。不織布の目付量は、通常5～100g/m²特に10～80g/m²であることが望ましい。このような目付量にすると、適度な通気性を有し、局部的に目付量にバラツキがなく強度にも優れていた不織布を得ることができる。また不織布を形成する繊維の平均繊維径は、0.5～10μm特に1～6μm、繊維長は50～400mm程度であることが望ましい。この平均繊維径は、不織布表面の電子顕微鏡写真(500倍)上で測定した任意の30本の繊維径の平均値とし

通気性に優れるとともに微細粉塵に対する集塵性にも優れている。不織布の嵩密度は、強度、取扱の容易性、通気性などの面から、 $0.05 \sim 0.40 \text{ g/cm}^3$ 特に $0.06 \sim 0.20 \text{ g/cm}^3$ であることが望ましい。不織布の厚さは、目付量および嵩密度によって決定されるが、通常 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ 特に $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ であることが望ましい。不織布を形成する樹脂組成物（繊維）の極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.30 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ であることが望ましい。

【0127】本発明に係るエレクトレットは、このようにして得られる不織布を上記したような方法でエレクトレット化処理することにより得られる。例えば、不織布に直流電圧を印加する場合、直流電圧値は使用する電極の形状、電極間距離、処理速度、所望する帯電電荷量などによって適宜選択されるが、電極間距離が 20 mm の場合には少なくとも -10 kV 好ましくは $-15 \sim -30 \text{ kV}$ の直流電圧を不織布に印加することが望ましい。本発明では、このような不織布からなるエレクトレットの平均表面電荷密度（量）は、通常 $0.5 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ C (クローン) / cm}^2$ 程度であることが望ましい。

【0128】本発明に係るエレクトレットは、そのままで用いることもできるし、補強層などを積層して用いることもできる。またブリーツ加工などの加工を施して用いることもでき、このような加工を施す際には補強層などが積層されていることが好ましい。補強層は、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリプロピレンなどの合成樹脂からなる繊維、不織布、ネットまたは紙などで形成することができる。

【0129】本発明のエレクトレットは、高い表面電荷密度を有し、高温における表面電荷密度の保持性に優れているため、マイクロホン、ピックアップ、スピーカー等の音響機器の材料；電子複写や印刷の用途；医療用材料、特に血液と接触する医療器具用材料等に好適である。特に、エアフィルター等に用いられるエレクトレットフィルターの素材として好適である。

【0130】特に本発明に係るエレクトレットが不織布から形成されている場合には、高温、高温下における表面電荷密度の保持性に優れており、フィルターとして用いると捕集性能が長寿命である。このため本発明に係る不織布からなるエレクトレットは、特にエアフィルター用途例えばエアコン、空気清浄機、掃除機、ファンヒーターおよび自動車用のエアフィルターとして好適に用いられる。またこのエレクトレット（不織布）は、捕集性能に優れているのでマスクとして長時間装着しても息苦しくなく、微細粉塵、バクテリア、ウイルスなどの細菌類を除去する産業用、家庭用エアマスクなどとして好適に用いることができる。

【0131】

するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0132】（実施例1）エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン（TCDと略す）とのランダム共重合体（ガラス転移温度（ T_g ） 80°C 、比重 1.02 、MFR（ASTM D1238）： 40 g/10 min （以下この共重合体をTCD-Aと略す）95重量部と無水マレイン酸でグラフト変性されたポリプロピレン（無水マレイン酸によるグラフト率：3重量%）5重量部を、同時に、口径： 40 mm φの押出機（日本製鋼所製、 $L/D=40$ ）に供給して 250°C で加熱熔融して、樹脂ペレットを得た。

【0133】得られた樹脂ペレットを、インフレーションフィルム成形機（東芝機械（株）製、 30 mm φ押出機、 80 mm φダイ）に供給して、成形温度： 250°C 、押出機スクリー回転数： 54 rpm の成形条件で成形し、折径： 110 mm 、厚さ： $30 \mu\text{m}$ のフィルムを製造した。

【0134】このフィルムから、 $80 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ の寸法の試料を切り出した。この試料を、直流高圧電源（松定プレジジョンデバイス（株）製）に接続した針状電極とステンレス板アース電極からなる電荷印加装置のアース電極上に載せ、温度 25°C 、電圧 -7 KV 、荷電時間 30 秒 、電極間距離 10 mm の条件で荷電処理を行った。次いで、両面をアルミニウム板でショートして不安定な表面電荷を除いた後、室温（約 25°C ）下に1時間静置してエレクトレットを得た。このエレクトレットの表面電荷密度を、表面電荷密度測定機（理化学研究所製）により測定して初期表面電荷密度とした。

【0135】さらに、このエレクトレットを、温度 60°C 、相対湿度 80% に保った恒温恒湿機（田葉井製作製 LHL-111）内に24時間静置した後、室温まで冷却し、表面電荷密度測定機により、24時間静置後の表面電荷密度を測定した。この24時間静置後の表面電荷密度と初期の表面電荷密度とから、下記式にしたがって表面電荷の保持率1を求めた。

保持率1 = [(静置後の表面電荷密度) / (初期表面電荷密度)] $\times 100 (\%)$

【0136】同様に、エレクトレットを、温度 80°C 、相対湿度 90% に保った恒温恒湿機（田葉井製作製 LHL-111）内に24時間静置し、室温まで冷却し、表面電荷密度測定機により、24時間静置後の表面電荷密度を測定した。この24時間静置後の表面電荷密度と初期の表面電荷密度とから、前記式にしたがって表面電荷の保持率2を求めた。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0137】（比較例1）実施例1で使用したエチレンと環状オレフィンとの共重合体であるETCD-Aのみを用いて、実施例1と同様にしてフィルムに成形し、エ

面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が低いことが判った。結果を表1に示す。

【0138】(比較例2)環状オレフィン系樹脂の代わりに、ポリプロピレン(MFR:0.5g/10min)95重量%を用いた以外は、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が低いことが判った。結果を表1に示す。

【0139】(実施例2)ETCD-A90重量%と、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン(無水マレイン酸グラフト率:2.22重量%)10重量%とからなる樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0140】(実施例3)ETCD95重量%と、無水マレイン酸でグラフト変性したETCD-A(無水マレイン酸グラフト率:0.69重量%)5重量%とからなる樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0141】(実施例4)ETCD-A90重量%と、無水マレイン酸でグラフト変性したETCD-A(無水マレイン酸グラフト率0.69重量%)10重量%とからなる樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電

荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0142】(実施例5)エチレンとノルボルネンとのランダム共重合体(Tg80℃、比重1.02、MFR(ASTM D1238):40g/10min)90重量%と、無水マレイン酸でグラフト変性したプロピレン(PP)(無水マレイン酸グラフト率:0.69重量%)10重量%とからなる樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0143】(実施例6)ETCD-A75重量%と、無水マレイン酸でグラフト変性したETCD-A(無水マレイン酸グラフト率0.69重量%)25重量%とからなる樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が高いことが判った。結果を表1に示す。

【0144】(比較例3)ポリプロピレン(MFR:0.5g/10min)のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてエレクトレットを製造した。得られたエレクトレットの表面電荷密度の保持率1および2を、実施例1と同様にして測定した。その結果、高温下での表面電荷密度の保持率が低いことが判った。結果を表1に示す。

【0145】

【表1】

表1 表面電荷密度と保持率

		重量比	表面電荷密度と保持率		
			初期表面電荷密度 ($\times 10^{-9}$ C/cm ²)	表面電荷保持率 1 (80°C, 80%, 24hr後) (%)	表面電荷保持率 2 (90°C, 90%, 24hr後) (%)
実施例 1	ETCD-A/無水マレイン酸変性PP	90/10	31	100	88
実施例 2	ETCD-A/無水マレイン酸変性PE	90/10	39	96	86
実施例 3	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	95/5	26	90	87
実施例 4	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	90/10	32	94	91
実施例 5	ETN /無水マレイン酸変性PP	90/10	32	93	90
実施例 6	ETCD-A/無水マレイン酸変性ETCD-A	75/25	35	95	92
比較例 1	ETCD-Aのみ		20	48	29
比較例 2	PP/無水マレイン酸変性PP	90/10	39	87	53
比較例 3	PPのみ		25	18	10

ETCD-A: エチレンとテトラシクロドデセンとのランダム共重合体

ETN : エチレンとノルボルネンとのランダム共重合体

PP : ポリプロピレン

【0146】(実施例7)

(A) 下記物性を有するエチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとのランダム共重合体(以下これをETCD-Bと略す): (比重1.04 (ASTM D792)、MFR150g/10分 (ASTM D1238、260°C)、Tg120°C) 97重量%と、

(B) 変性高分子化合物としての無水マレイン酸でグラフト変性したETCD-B(無水マレイン酸グラフト変性率0.69重量%)とを、タンブラーブレンダーで混合して樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を、

40 せ、押出機の先端に接続されたメルトブロー用ダイから20kg/hrの吐出量で押出すとともに引取り速度13m/minで引取ることによりメルトブロー不織布に成形した。使用したメルトブロー用ダイのダイ幅は1.3mであり、ダイ全幅にわたって2列の成形孔が開口されている。またメルトブロー用ダイには、320°Cの加熱空気を500m³/hrの流量で注入した。

【0147】上記のようにして得られたメルトブロー不織布の厚さは0.25mmであり、目付量は20g/m²であり、嵩密度は0.085g/cm³であった。また

径を測定したところ、 $4\mu\text{m}$ であった。繊維を形成する樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は 0.37dl/g であった。

【0148】針状電極が長さ方向に 12mm 間隔で2列に配列された構成の電極に、 -18kV の直流電圧を印加しながら、上記で得られた不織布を、 20m/min の速度で連続的に通過させて、不織布をエレクトレット化した。得られたエレクトレット（不織布）の平均表面電荷量を測定したところ、 1.2×10^{-9} クーロン/ cm^2 であった。なおこの平均表面電荷量は実施例1と同様の表面電荷密度測定装置を用いて、面積 1cm^2 の電極プロ

ープを不織布表面に接触させて測定した。

【0149】このエレクトレット（不織布）から $30 \times 30\text{cm}$ の試料を5枚切り出してフィルターとし、下記の方法にしたがって捕集効率を測定した。またこのフィルターを、温度 80°C 、湿度 90% の恒温恒湿層に入れて24時間後、取り出し、温度 23°C 、湿度 50% の室内で1時間状態調節した後、同様に捕集効率を測定した。測定結果は、各時間とも5個の測定値で表示した。結果を表2に示す。

【0150】〔捕集効率の測定〕図1に概略を示す装置を用いて捕集効率を測定した。まず、エアロゾル発生機（日本科学工業社製）1から NaCl 粒子（粒径： $0.3\mu\text{m}$ ）を供給するとともに、エアーフィルター2を通した清浄空気をチャンバー3に供給した。チャンバー3内の NaCl 粒子濃度が一定濃度（ $2 \sim 6 \times 10^6$ 個）となった後、ブロワー4を作動させて、チャンバー3内の気体を、流通経路5を通じて流量調整バルブ6で流量を調整しながら吸引した。流速計7によって測定される流通速度が一定速度（ 0.5m/sec ）となった時に、流通経路5に配設した、測定対象であるエレクトレット

フィルター8の上流側および下流側における NaCl 粒子濃度 C_{in} および C_{out} を、パーティクルカウンター（リオン社製、KC-01B）9aおよび9bによって、それぞれ測定した。下記式に基づいて捕集効率を算出した。また、このときの圧力損失（ mmHg ）を差圧計10によって測定した。

捕集効率 $= [1 - (C_{out} / C_{in})] \times 100 (\%)$

【0151】（実施例8）実施例7において、（A）／（B）の配合比を $95/5$ に変更した以外は、実施例7と同様にしてエレクトレット化不織布を製造し、さらに

0.091g/cm^3 、平均表面電荷密度は 1.4×10^{-9} クーロン/ cm^2 、繊維を形成する樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は 0.40dl/g 、平均繊維径は $4\mu\text{m}$ であった。このフィルターの捕集効率を実施例7と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0152】（比較例4）実施例7において、変性高分子化合物（B）を用いず、（A）の樹脂としてETCD-Bのみを用いた以外は、実施例1と同様にしてエレクトレット化不織布を製造し、さらにフィルターを作成した。得られたフィルターの嵩密度は 0.086g/cm^3 、平均表面電荷密度は 0.9×10^{-9} クーロン/ cm^2 、繊維を形成する樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は 0.40dl/g 、平均繊維径は $4\mu\text{m}$ であった。このフィルターの捕集効率を実施例7と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0153】（比較例5）実施例7において、ポリプロピレン（比重 0.91 （D792）、MFR $800\text{g}/10\text{分}$ （ASTM D1238、 230°C ） 97 重量%と、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン（無水マレイン酸グラフト率 2.7 重量%） 3 重量%とからなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてエレクトレット化不織布を製造し、さらにフィルターを作成した。得られたフィルターの嵩密度は 0.085g/cm^3 、平均表面電荷密度は 1.2×10^{-9} クーロン/ cm^2 、繊維を形成する樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は 0.58dl/g 、平均繊維径は $4\mu\text{m}$ であった。このフィルターの捕集効率を実施例7と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0154】（比較例6）実施例7において、樹脂組成物に代えて、ポリプロピレン（比重 0.91 （D792）、MFRが $800\text{g}/10\text{分}$ （ASTM D1238、 230°C ））のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてエレクトレット化不織布を製造し、さらにフィルターを作成した。得られたフィルターの嵩密度は 0.086g/cm^3 、平均表面電荷密度は 0.9×10^{-9} クーロン/ cm^2 、繊維を形成する樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は 0.60dl/g 、平均繊維径は $4\mu\text{m}$ であった。このフィルターの捕集効率を実施例7と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0155】

〔表2〕

表 2

		重量比	捕集効率		
			初 期	80℃, 90%RH, 24hr後	100℃, 24hr後
実施例 7	(A) ETCD-B/ (B) 無水マレイン酸変性ETCD-B	97/3	67.5	65.2	58.9
実施例 8	(A) ETCD-B/ (B) 無水マレイン酸変性ETCD-B	95/5	68.8	67.2	61.2
比較例 4	(A) ETCD-Bのみ		64.2	58.2	42.0
比較例 5	PP/無水マレイン酸変性PP	97/3	60.2	60.2	44.2
比較例 6	PPのみ		45.4	22.5	20.5

ETCD-B: エチレンとテトラシクロデセンとのランダム共重合体
PP: ポリプロピレン

【0156】

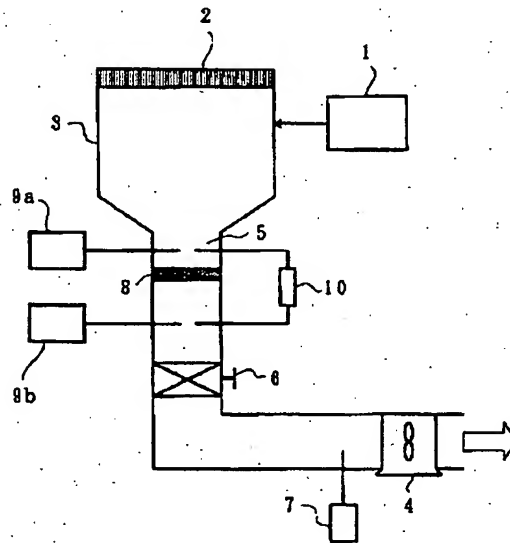
【発明の効果】本発明のエレクトレットは、常温ないし高温下でも高い電荷密度を有し、かつその表面電荷密度の保持性に優れる等、各種性能が良好なエレクトレット

である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例において捕集効率を測定する際に用いたエアロゾル発生機を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.³

D 0 6 M 10/00

// D 0 6 M 101:20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所